

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium dlouhodobé stability nízkoviskózních UV záření tvrditelných
formulací

Bc. Jaroslav Kotrla

Diplomová práce

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jaroslav Kotrla**

Osobní číslo: **C16591**

Studijní program: **N3441 Polygrafie**

Studijní obor: **Polygrafie**

Název tématu: **Studium dlouhodobé stability nízkoviskózních UV zářením tvrditelných formulací**

Zadávací katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte odbornou literaturu a zpracujte stručnou rešerši týkající se daného tématu.
2. Připravte vzorky nízkoviskózních UV zářením tvrditelných formulací s různými iniciátory a inhibitory předčasné polymerace. Pomocí měření viskozity sledujte stabilitu vzorků při dlouhodobém tepelném namáhání.
3. Získané výsledky analyzujte a přehledně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jan Vališ, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce:

28. února 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

11. května 2018

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

Jaroslav Kotrla

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Janu Vališovi, Ph.D. a jeho kolegovi Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. za jejich čas a cenné rady při vypracování této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat především své přítelkyni za nesmírnou pomoc a motivaci, rodině a blízkým, kteří mě během celého studia plně podporovali.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTACE

Předložená diplomová práce má dvě části – teoretickou a experimentální. Teoretická část popisuje hlavní typy fotopolymerací – radikálovou, kationtovou a hybridní, zmiňuje průběhy jejich mechanismů, výhody, a také faktory, které ovlivňují jednotlivé typy vytvrzení. Dále jsou v teoretické části vysvětleny pojmy týkající se viskozity a měřicí systémy viskozity.

Cílem experimentální části bylo sledovat dlouhodobou stabilitu připravených nízkoviskózních vzorků kationtových, radikálových a hybridních systémů určených k vytvrzení UV zářením. Stabilita vzorků byla sledována změnou dynamické viskozity a tokového chování během dlouhodobého tepelného namáhání. Závěrem vyhodnocení byly vzorky s nejlepší dlouhodobou stabilitou a experiment je okomentován jako celek.

KLÍČOVÁ SLOVA

viskozimetrie, dlouhodobá stabilita, kationtová polymerace, radikálová polymerace, hybridní polymerace

TITLE

Study of long-term stability of low viscosity UV curable formulations

ANNOTATION

This thesis is divided into a theoretical and an experimental part. The theoretical part deals with the main types of photopolymeration – radical, cationic and hybrid ones. It describes the courses of their mechanisms, advantages and disadvantages of each polymeric system and some adverse effect on polymerations. Farther there is the behaviour of viscous flow explained and a short treatise on viscometry.

The aim of experimental part is to study the long-term stability of low viscosity samples – cationic, radical and hybrid ones – to be UV cured. Determination of long-term stability of the samples was done by viscometry, the flow of the liquids was followed with time and with applied thermal stress. The samples with the best long-term stability were evaluated and the whole experiment was commented in the conclusion.

KEYWORDS

viscometry, long-term stability, cationic, radical, hybrid, photopolymeration

OBSAH

ANOTACE	7
KLÍČOVÁ SLOVA	7
TITLE	8
ANNOTATION	8
KEYWORDS.....	8
SEZNAM TABULEK	12
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	14
SEZNAM GRAFŮ	16
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	18
ÚVOD.....	20
1 TEORETICKÁ ČÁST	21
1.1 FOTOPOLYMERACE.....	21
1.1.1 RADIKÁLOVÁ POLYMERACE.....	21
1.1.1.1 INICIACE.....	21
1.1.1.2 PROPAGACE.....	21
1.1.1.3 TERMINACE	22
1.1.1.4 TRANSFER	22
1.1.1.5 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ POUŽITÍ RADIKÁLOVÉ POLYMERACE	23
1.1.2 KATIONTOVÁ POLYMERACE	25
1.1.2.1 INICIACE.....	25
1.1.2.2 PROPAGACE.....	27
1.1.2.3 TRANSFER A TERMINACE.....	27
1.1.2.4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ POUŽITÍ KATIONTOVÉ POLYMERACE	29
1.1.3 HYBRIDNÍ POLYMERACE	30
1.2 REOLOGIE.....	31
1.2.1 VISKOZITA	32
1.2.2 REOLOGICKÉ MODELY	33
1.2.3 MĚŘENÍ VISKOZITY	34
1.2.3.1 UBBELOHDEHO VISKOZIMETR.....	34

1.2.3.2	ROTAČNÍ VISKOZIMETRY.....	35
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	39
2.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	39
2.1.1	KATIONTOVÁ POJIVA.....	39
2.1.2	RADIKÁLOVÁ POJIVA	40
2.1.3	KATIONTOVÉ INICIÁTORY	41
2.1.4	RADIKÁLOVÉ INICIÁTORY	42
2.1.5	KATIONTOVÉ INHIBITORY	43
2.1.6	RADIKÁLOVÉ INHIBITORY	44
2.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	45
2.3	EXPERIMENTÁLNÍ PLÁN	46
2.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ	46
2.4.1	1. ČÁST EXPERIMENTU	46
2.4.1.1	RADIKÁLOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	47
2.4.1.2	KATIONTOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	47
2.4.1.3	HYBRIDNĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	49
2.4.2	2. ČÁST EXPERIMENTU	52
2.4.3	3. ČÁST EXPERIMENTU	54
2.4.4	4. ČÁST EXPERIMENTU	54
2.5	METODY MĚŘENÍ	55
2.5.1	DLOUHODOBÉ A TEPELNÉ NAMÁHÁNÍ.....	56
2.5.2	MĚŘENÍ VISKOZITY A TOKOVÉHO CHOVÁNÍ VZORKŮ	56
2.5.2.1	MĚŘENÍ NA UBBELOHDEHO VISKOZIMETRU	56
2.5.2.2	MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK NA ROTAČNÍM VISKOZIMETRU	57
2.6	VÝSLEDKY A DISKUZE	58
2.6.1	DLOUHODOBÁ STABILITA.....	58
2.6.2	MĚŘENÍ VISKOZITY	60
2.6.2.1	KATIONTOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	60
2.6.2.2	RADIKÁLOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	63
2.6.2.3	HYBRIDNĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	65
2.6.3	TOKOVÉ CHOVÁNÍ VZORKŮ	66

2.6.3.1	KATIONTOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	66
2.6.3.2	RADIKÁLOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	68
2.6.3.3	HYBRIDNĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY	71
3	ZÁVĚR	79
4	CITOVANÁ LITERATURA.....	81

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Porovnání vlastností radikálové a kationtové polymerace vytvrzované UV zářením [6; 7]	31
Tabulka 2: Složení radikálově polymerujících vzorků z 1. části experimentu	48
Tabulka 3: Složení kationtově polymerujících vzorků bez inhibitoru z 1. části experimentu	48
Tabulka 4: Složení kationtově polymerujících vzorků s přidavkem inhibitoru z 1. části experimentu	49
Tabulka 5: Složení kationtově polymerujících vzorků s vyšším přidavkem inhibitoru z 1. části experimentu	49
Tabulka 6: Složení hybridně polymerujících vzorků bez inhibitorů z 1. části experimentu	50
Tabulka 7: Složení hybridně polymerujících vzorků s přidavkem inhibitoru z 1. části experimentu.	51
Tabulka 8: Složení hybridně polymerujících vzorků s vyšším přidavkem inhibitoru z 1. části experimentu	52
Tabulka 9: Složení jednotlivých vzorků z 2. části experimentu.....	53
Tabulka 10: Složení jednotlivých vzorků 3. části experimentu	54
Tabulka 11: Složení jednotlivých vzorků 4. části experimentu	55
Tabulka 12: Použité referenční kapaliny o známé viskozitě a jejich změřené průměrné doby průtoku viskozimetrem	57
Tabulka 13: Naměřené hodnoty viskozit kationtově polymerujících vzorků v jednotlivých fázích TN	63
Tabulka 14: Naměřené hodnoty viskozit radikálově polymerujících vzorků v jednotlivých fázích TN	64
Tabulka 15: Naměřené hodnoty viskozity hybridně polymerujících vzorků v jednotlivých fázích TN	66
Tabulka 16: Změřené horní viskozity vzorků 4K3E a 4K4T ze 4. části experimentu	68
Tabulka 17: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky R1, R1I1, R1I2 a 3R1I1.	70
Tabulka 18: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky R2, R2I1, R2I2 a 3R2I1.	71
Tabulka 19: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky SK3R, SK3RI1, SK3RI2, 2SK3R, 3SK3RI1.	73
Tabulka 20: Změřené horní viskozity vzorků 4SK3RGE a 4SK3RGT ze 4. části experimentu.....	75

Tabulka 21: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. a 4. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky SK3R, SK3RI1, SK3RI2, 2SK3R, 3SK3RI1, 4SK3RGE a 4SK3RGT.	77
--	----

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Inicie radikálové polymerace, převzato z [1].....	21
Obrázek 2: Propagace radikálové polymerace, převzato z [4].....	22
Obrázek 3: Terminace radikálové polymerace rekombinací, převzato z [4]	22
Obrázek 4: Terminace radikálové polymerace disproportionací, převzato z [4].....	22
Obrázek 5: Transfer radikálové polymerace, převzato z [4].....	22
Obrázek 6: Vliv vzdušného kyslíku na fotoiniciátor (FI), převzato z [8]	23
Obrázek 7: Vznik peroxy radikálu, převzato z [8].....	23
Obrázek 8: Vliv inhibice kyslíku na konverzi diakrylátové pryskyřice, převzato z [8].....	24
Obrázek 9: Inicie kationtové polymerace protonovou kyselinou, převzato z [4].....	25
Obrázek 10: Inicie kationtové polymerace Lewisovou kyselinou, převzato z [4].....	26
Obrázek 11: Propagace kationtové polymerace, převzato z [4].....	27
Obrázek 12: Přenosová reakce kationtové polymerace na monomer – β -proton, převzato z [4]	27
Obrázek 13: Přenosová reakce kationtové polymerace na monomer – hydridový ion, převzato z [4]	28
Obrázek 14: Přenosová reakce kationtové polymerace na protiont, převzato z [5].....	28
Obrázek 15: Terminační reakce kationtové polymerace s vhodným protiontem, převzato z [4].....	28
Obrázek 16: Terminace kationtové polymerace vhodnou nukleofilní částicí, převzato z [4].....	28
Obrázek 17: Reakce opětovné iniciace kationtové polymerace způsobena vodou, převzato z [15]...	29
Obrázek 18: Rychlost vytvrzení kationtové polymerace v závislosti na vzdušné vlhkosti, převzato z [8].....	30
Obrázek 19: Schéma vzniku IPS hybridní polymerací, převzato z [14]	31
Obrázek 20: Schéma vnitřního tření, převzato z [26]	33
Obrázek 21: Toková a viskozitní křivka jednotlivých typů kapalin. Kapaliny bez meze toku (τ_0): 1 – newtonská kapalina, 2 – dilatantní kapalina a 3 – pseudoplastická kapalina. Kapaliny s mezí toku (τ_0): 4 – binghamská newtonovská kapalina, 5 – binghamská dilatantní kapalina a 6 – binghamská pseudoplastické kapalina [28; 32].....	34
Obrázek 22: Schéma Ubbelohdeho viskozimetru, bod A – začátek měření, bod B – konec měření..	36
Obrázek 23: Schéma systému kužel-deska, převzato z [30]	37
Obrázek 25: Schéma systému válec-válec a deska-deska, převzato z [30].....	38
Obrázek 26: S221 – bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether	39
Obrázek 27: DVE3 – triethylenglykol divinyl ether	40
Obrázek 28: POEA – 2-fenoxyethylakrylát	40
Obrázek 29: TMP3EOTA – ethoxylovaný trimethylolpropantriakrylát	41
Obrázek 30: SYLANTO 7MS – diarylodonium hexafluoroantimoničnan	41

Obrázek 31: SYLANTO 7MP – diarylodonium hexafluorofosforečnan	42
Obrázek 32: I250 – iodonium(4-methylfenyl)[4-(2-methylpropyl)fenyl] hexafluorofosforečnan	42
Obrázek 33: D1173 – 2-hydroxy-2-methyl-1-fenyl-propan-1-on	43
Obrázek 34: I819 – fenyl-bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-fosfin oxid.....	43
Obrázek 35: EPD – ethyl-4-dimethylaminobenzoát	44
Obrázek 36: TEA – triethanolamin	44
Obrázek 37: 2-fenoxyethyl akrylát.....	45
Obrázek 38: tris (N-nitroso-N-fenylhydroxylamin) hlinitý	45

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Diagram znázorňující stabilitu vzorků 1. části experimentu v průběhu skladování a TN 1–6 po dobu 6, 12, 24, 48, 96 a 192 hodin. V diagramu je u jednotlivých vzorků číselně označeno po kolika dnech došlo od jeho přípravy k zaznamenání jeho zgelovatění.	61
Graf 2: Diagram znázorňující stabilitu vzorků 2. části experimentu v průběhu skladování a TN 1–6 po dobu 6, 12, 24, 48, 96 a 192 hodin. V diagramu je u jednotlivých vzorků číselně označeno po kolika dnech došlo od jeho přípravy k zaznamenání jeho zgelovatění.	62
Graf 3: Diagram znázorňující stabilitu vzorků 4. části experimentu v průběhu skladování a TN 1–6 po dobu 6, 12, 24, 48, 96 a 192 hodin. V diagramu je u jednotlivých vzorků číselně označeno po kolika dnech došlo od jeho přípravy k zaznamenání jeho zgelovatění.	62
Graf 4: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku K3, jeho variant K3I1 a K3I2 s přidavkem inhibitoru a vzorkem 2K3 z 2. části experimentu.....	63
Graf 5: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku R1 a jeho variant R1I1 a R1I2 s přidavkem inhibitoru.....	64
Graf 6: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku R2, jeho variant R2I1 a R2I2 s přidavkem inhibitoru a vzorkem 2R2 z 2. části experimentu	65
Graf 7: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorků SK1R, SK2R, DK3R a jejich variant SK1RI1, SK1RI2, SK2RI1, SK2RI2, DK3RI1 a DK3RI2 s přidavkem inhibitorů z 1. části experimentu, a také vzorky 2SK1R a 2DK3R z 2. části experimentu....	67
Graf 8: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku SK3R, jeho variant SK3RI1 a SK3RI2 s přidavkem inhibitorů a vzorkem 2SK3R z 2. části experimentu	67
Graf 9: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4RK3E před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu.....	68
Graf 10: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4RK3T před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu	69
Graf 11: Detailnější pohled na viskozitní křivky vzorku 4RK3T před TN až do 4. TN ze 4. části experimentu	69
Graf 12: Porovnání viskozitních křivek vzorku R1I1 po 6. TN z 1. části experimentu a vzorku 3R1I1 před TN ze 3. části experimentu	70
Graf 13: Porovnání viskozitních křivek vzorku R1 a jeho variant R1I1 a R1I2 po 6. TN z 1. části experimentu	71
Graf 14: Porovnání viskozitních křivek vzorku R2I1 po 6. TN z 1. části experimentu a vzorku 3R2I1 před TN ze 3. části experimentu	72
Graf 15: Porovnání viskozitních křivek vzorku R2 a jeho variant R2I1 a R2I2 po 6. TN z 1. části experimentu	72

Graf 16: Porovnání viskozitních křivek vzorku SK3R po 6. TN z 1. části experimentu a vzorku 2SK3R po 6. TN z 2. části experimentu, u kterého nebyla zjišťována stabilita při skladování.....	73
Graf 17: Porovnání viskozitních křivek vzorku 3SK3RI1 před TN ze 3. části experimentu a vzorku SK3RI1 po 6. TN z 1. části experimentu.....	74
Graf 18: Porovnání viskozitních křivek vzorku SK3R a jeho variant SK3RI1 a SK3RI2 po 6. TN z 1. části experimentu.....	74
Graf 19: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4SK3RGE před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu	76
Graf 20: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4SK3RGT před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu	76
Graf 21: Porovnání viskozitních křivek vzorku 3SK3RI1 před TN z 3. části experimentu a vzorků 4SK3RGE a 4SK3RGT před TN ze 4. části experimentu.	78
Graf 22: Porovnání viskozitních křivek vzorku 3SK3RI1 před TN ze 3. části experimentu, vzorku SK3RI1 a jeho variant SK3RI1 a SK3RI2 po 6. TN z 1. části experimentu a zároveň vzorků 4SK3RGE a 4SK3RGT před a po 6. TN ze 4. části experimentu.	78

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

UV	z angl. ultraviolet ultrafialové	
FTIR	z ang. Fourier transform infrared (spectroscopy) Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	
IČ	infračervené	
I	iniciátor	
FI	fotoiniciátor	
h ν	záření	
R	radikál	
R·	aktivní radikál	
RM·	aktivní centrum	
M	monomer	
M·, M ⁺	monomer nesoucí aktivní centrum	
A	aniont	
A ⁻	aniont nesoucí záporný náboj	
M _{<i>i</i>}	polymerní molekula o <i>i</i> monomerních jednotkách	
XY	jiná molekula	
Y·	část molekuly nesoucí aktivní centrum	
hm. %	hmotnostní procenta	
IPS	interpenetrační síť	
<i>F</i>	síla	N
<i>v</i>	rychlost	m·s
<i>y</i>	vzdálenost posunu	m
τ	tečné napětí	Pa
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost	s ⁻¹
η	dynamická viskozita	Pa·s
τ_0	mez toku	Pa
<i>k</i>	index konzistence	
<i>n</i>	index chování toku	
<i>V</i>	objem	m ³
<i>t</i>	čas	s
<i>p</i>	tlak	Pa

l	délka	m
R	poloměr	m
η_{rel}	relativní viskozita	
η_0	viskozita zkoumané kapaliny	Pa·s
t_0	čas průtoku referenční kapaliny	s
CR	z angl. Controlled Rate řízení smykové rychlosti	
CS	z angl. Controlled Stress Řízení smykového napětí	
ω	točivý moment	N·m
h	vzdálenost mezi deskami v systému deska-deska	m
\emptyset	průměr	mm
A_1 a A_2	dolní a horní asymptota	
μ	parametr pro polohu inflexního bodu na ose x	
σ	strmost křivky v inflexním bodě	
$erfc$	doplňková chybová funkce	
η_∞	horní limitní viskozita	Pa.s
η_h	zprůměrované horní ustálené hodnoty viskozity	Pa.s
TN	tepelné namáhání	

ÚVOD

Po UV záření tvrditelných systémech se v polygrafii v současné době zvyšuje poptávka, jelikož se jedná o ekologicky šetrné řešení zasychání tiskových filmů. Tiskárny tak nemusí investovat do protipožárních opatření nebo čističek vzduchu, jako tomu je např. v případě tisku rozpouštědlovými barvami.

Nízkoviskózní formulace, vytvrzované UV zářením iniciovanou polymerací, jsou v polygrafii využívány např. jako inkousty (laky, barvy) v inkjetovém tisku. Inkjetový tisk je digitální tisková technika, která funguje na principu vypuzování kapek z tiskové hlavy piezoelektrickým nebo termálním způsobem. Jedná se o perspektivní tiskovou metodu, která dokáže reprodukovat obraz na širokou škálu materiálu [1].

Nízká viskozita systému slouží k zajištění dobré průchodnosti inkoustu inkjetovou tryskou. Předčasná polymerace inkoustu by způsobila neprůchodnost trysko nekvalitní tisk a v případě nevratné poškození tiskové hlavy. Proto je nutné, aby byly inkousty dlouhodobě stabilní a odolné vůči teplotním výkyvům při přepravě, skladování i samotném tisku.

Ke studiu dlouhodobé stability polymerních systému je využíváno především metody FTIR. Jedná se o metodu, kde sledováním absorpčního IČ spektra lze sledovat pásy funkčních skupin polymeru. Změnou těchto pásů lze sledovat, jestli nedochází např. k předčasné polymerace [2]. Další a možnou metodou ke sledování předčasné polymerace může být využitá viskozimetrie. Kdy je sledována změna viskozity v čase, protože během vytvrzování polymeru dochází s rostoucím řetězcem a vyšším stupněm konverze polymeru ke zvýšení viskozity vytvrzovaného systému.

1 TEORETICKÁ ČÁST

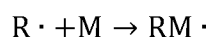
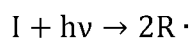
1.1 FOTOPOLYMERACE

1.1.1 RADIKÁLOVÁ POLYMERACE

Radikálová polymerace je případ řetězové polyreakce, kdy podmínkou jejího výskytu je vznik aktivního centra – volného radikálu. Jedná se o částici s nepárovým elektronem ve valenční sféře, vyznačující se velkou reaktivitou. Přítomnost nepárového elektronu umožňuje snadnou reakci radikálu s dvojnou vazbou molekuly monomeru. Dvojnou vazbu tvoří dva páry elektronů, z nichž jeden vytváří pevnou vazbu σ a druhý labilní vazbu π , která zaujímá vnější pozici a reaguje s volným radikálem za vzniku nových vazeb σ a uvolnění reakčního tepla, vyplývajícího z rozdílů energie mezi vazbami π a vazbami σ [1].

1.1.1.1 INICIACE

Prvním krokem k zahájení polymerace je iniciace. Nejdříve dochází k rozpadu iniciátoru na volné radikály a poté k reakci molekul monomeru se vzniklými radikály.



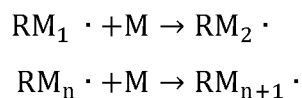
Obrázek 1: Iniciace radikálové polymerace, převzato z [1]

Vlivem absorpce UV záření dochází k přechodu iniciátorů do aktivovaného stavu. Volné radikály mohou vzniknout buď rozpadem aktivovaného iniciátoru, nebo reakcí aktivovaného iniciátoru s dalšími látkami nazývanými koiniciátory nebo aktivátory [1].

Výhodou fotoiniciace je, že může být polymerace spuštěna, usměrněna jen do některých oblastí anebo ukončena pouze zapnutím nebo vypnutím zdroje UV záření. Kromě toho je rychlost fotoiniciace velmi vysoká a může být řízena kombinací několika faktorů, jako je výběr vhodného iniciátoru, intenzity zdroje UV záření a teplotou [3].

1.1.1.2 PROPAGACE

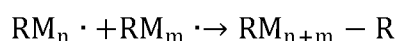
Iniciace je dále následována propagací, při které dochází k adici dalších a dalších molekul monomeru na rostoucí radikál, u kterého dochází vždy k přesunu aktivního centra na konec molekuly [4].



Obrázek 2: Propagace radikálové polymerace, převzato z [4]

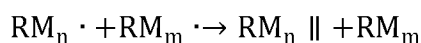
1.1.1.3 TERMINACE

Růst řetězce je ukončen terminací, kdy dochází k vzájemné reakci dvou rostoucích radikálů, a to dvěma způsoby. *Terminací rekombinací*, kdy dochází ke spojení dvou rostoucích radikálů kovalentní vazbou, vznikne jeden řetězec makromolekuly.



Obrázek 3: Terminace radikálové polymerace rekombinací, převzato z [4]

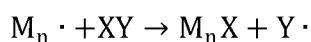
Při *terminaci disproportionací* reagují spolu také dva rostoucí radikály, ale dochází k transferu vodíku z jednoho rostoucího radikálu na druhý za vzniku dvou makromolekul, z toho jedna nese dvojnou vazbu [4].



Obrázek 4: Terminace radikálové polymerace disproportionací, převzato z [4]

1.1.1.4 TRANSFER

V některých případech dochází k ukončení reakce přenosem (transferem) aktivního centra na jinou molekulu. Třeba molekulu monomeru, polymeru, rozpouštědla, iniciátoru nebo inhibitoru. Výsledkem reakce je zánik rostoucího centra na konci rostoucího radikálu a vznik aktivního centra na jiné molekule.



Obrázek 5: Transfer radikálové polymerace, převzato z [4]

Pokud má nově vzniklý volný radikál stejnou nebo vyšší reaktivitu než volný radikál vzniklý v iniciačním kroku, tak dále iniciuje růst další molekuly a nedochází ke snížení rychlosti polymerace. Pokud má ale nově vzniklý volný radikál nižší reaktivitu, tak dochází ke zpomalení rychlosti polymerace, tzv. retardaci polymerace. A pokud vzniklý volný radikál dále nereaguje, tak může dojít k zastavení polymerace, tzv. inhibici polymerace [4; 3].

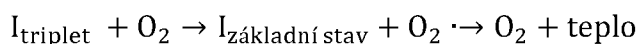
Pomocí přenosových reakcí lze taktéž regulovat průměrnou molekulovou hmotnost výsledného polymeru. Ke snížení průměrné molekulové hmotnosti dochází přenosem aktivního centra na nízkomolekulární látky. Naopak přenos aktivního centra na ukončený řetězec polymeru, nebo monomer, vede k větvení makromolekul a zvětšení průměrné molekulové hmotnosti [5].

1.1.1.5 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ POUŽITÍ RADIKÁLOVÉ POLYMERACE

Nejčastěji používané systémy UV zářením vytvrzované radikálové polymerace jsou založeny na monomerech akrylátového typu. Mezi jejich hlavní výhody patří velmi rychlá doba vytvrzení a velké množství existujících různých variant monomerů, oligomerů, fotoiniciátorů a aditiv. Díky jejich vhodné kombinaci je potom dosahováno požadovaných finálních vlastností polymerů [6]. Mezi hlavní nevýhody akrylátových systémů patří inhibice vytvrzování vzdušným kyslíkem a jejich změna objemu během vytvrzování (smršťování). Některé akrylátové systémy navíc mají nežádoucí zápach, vykazují vysokou viskozitu a mohou být zdravotně závadné [7].

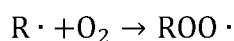
VLIV VZDUŠNÉHO KYSLÍKU

Jeden z problémů radikálové polymerace je inhibice polymerace vzdušným kyslíkem. Následná inhibice může probíhat dvěma způsoby. *První způsob* je zhášení excitovaných stavů fotoiniciátoru kyslíkem a zabránění vytvoření volného radikálu.



Obrázek 6: Vliv vzdušného kyslíku na fotoiniciátor (FI), převzato z [8]

Druhý způsob je reakce kyslíku s volnými radikály za vzniku peroxy radikálů, které jsou ale méně reaktivní a dále již nereagují s přítomnými monomery a oligomery. Takže dochází ke snížení počtu radikálů ve vytvrzovaném systému.



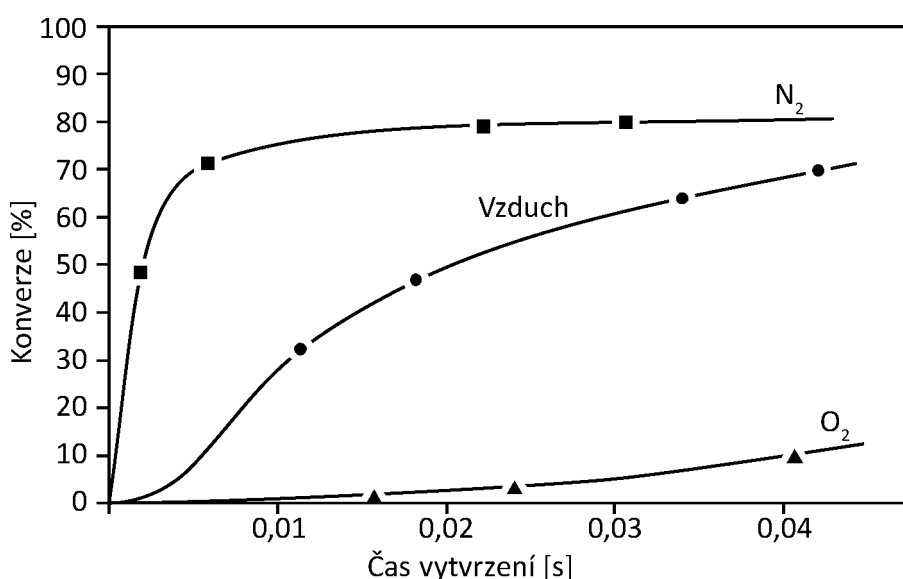
Aktivní Neaktivní

Obrázek 7: Vznik peroxy radikálu, převzato z [8]

Samotné peroxy radikály jsou relativně stabilní, ale mohou reagovat s rostoucím řetězcem terminací radikál–radikál. Výsledkem jsou poté nízkomolekulární polymery. Nejvíce se inhibice projevuje u tenkých nátěrů a potiskovaných substrátů, které jsou vystaveny působení vzduchu a kyslík difunduje do vytvrzovaného systému. Viskozita vytvrzovaného systému má taky vliv na absorpci a přenos kyslíku během vytvrzování. Do nízkoviskózních systémů (např. inkjetové inkousty) proniká kyslík rychleji a ve větším množství. Inhibice kyslíkem je potom u těchto nízkoviskózních systémů větší problém než u víceviskózních systémů (např. ofsetová barva), kde je vliv vzdušného kyslíku na průběh vytvrzení menší [8].

Vliv vzdušného kyslíku na polymeraci můžeme eliminovat více způsoby:

1. Polymerace za přítomnosti inertní atmosféry dusíku nebo oxidu uhličitého snižuje množství kyslíku na povrchu vytvrzovaného filmu (obrázek 8).
2. Přidání malého množství vosku do vytvrzovaného systému. Vosk vytvoří na povrchu vytvrzovaného filmu povrchovou bariéru (nevhodné pro injektový tisk).
3. Přidání elektron donorového aditiva jako jsou např. terciární aminy. Ty reagují s nereaktivními peroxy radikály za vzniku reaktivního alkylaminového radikálu a neutrálního peroxidu [8].
4. Zvýšení intenzity zdroje záření, anebo zvýšení koncentrace fotoiniciátoru. Důsledkem je tvorba nadbytku volných radikálů, který překoná inhibiční působení kyslíku a rychlejší vytvrzení filmu [9].



Obrázek 8: Vliv inhibice kyslíku na konverzi diakrylátové pryskyřice, převzato z [8]

SMRŠŤOVÁNÍ

Během radikálové polymerace dochází také ke změnám objemu vytvrzovaného systému. I když se lehce zvětšuje délka vazby změnou z dvojnásobné vazby na jednoduchou vazbu, tak větší vliv má na změnu objemu smršťování způsobené změnou skupenství vytvrzovaného systému z kapaliny na pevný film [8]. Při vytvrzování systému totiž dochází ke změně vzdálenosti definované van der Waalovými silami mezi molekulami monomerů (nebo oligomerů) na vzdálenost kovalentní vazby [10]. Smrštění vytvrzovaného systému se pohybuje v rozmezí změny objemu 10–20 % a závisí hodně na stupni nenasycenosti vytvrzovaného systému. Tři a čtyři funkční akrylátové monomery způsobují větší smrštění než mono nebo dvoj funkční monomery [8; 6].

Vlivem smršťování dochází ve vytvrzovaném systému ke vzniku napětí, což může být příčinou nižší adheze vytvrzovaného systému k substrátu [8; 11]. Také může docházet vlivem vzniklého napětí ke zkroucení substrátu. Více je to patrné u flexibilních substrátů, kdy může dojít k jejich zvrásnění nebo zvlnění.

Vliv smršťování na vytvrzovaný systém může být snížen:

1. Použitím vysoce molekulárních oligomerů nebo prepolymérů s nízkým stupněm nenasycenosti [8].
2. Adheze vytvrzovaného systému může být lepší použitím hydrofilních oligomerů nebo přidávkem aditiv zlepšujících přilnavost systému k substrátu [10].

1.1.2 KATIONTOVÁ POLYMERACE

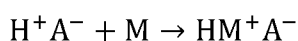
Kationtová polymerace je dalším případem řetězové reakce. Podobně jako u radikálové polymerace zde dochází k reakci dvojně nebo trojně vazby mezi atomy uhlíku monomeru s aktivním centrem. Ale na rozdíl od radikálové polymerace je vysoce selektivní a je omezena na ty monomery, jejichž substituenty jsou pomocí induktivního nebo mezomerního efektu schopny polarizovat dvojnou vazbu. To v případě kationtové polymerace znamená substituenty, které zvyšují hustotu elektronů na dvojně vazbě (donory elektronu). Kationtovým způsobem jsou také schopny polymerovat cyklické ethery, acetaly, laktamy, laktony nebo aminy. V těchto případech dochází k polymeraci na heteropolární vazbě, která je sama o sobě dostatečně polarizována [3; 4; 5].

1.1.2.1 INICIACE

U kationtové polymeraci dochází k iniciaci adicí elektrofilní částice na molekulu monomeru. Nejčastěji používané iniciátory pro kationtovou polymeraci jsou protonové (Brønstedovy) kyseliny, Lewisovy kyseliny a pro fotoiniciaci oniové soli [3].

PROTONOVÉ KYSELINY

K iniciaci pomocí protonových kyselin dochází vlivem protonizace monomeru ke vzniku karbokationtu.

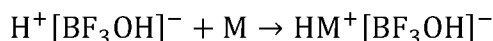
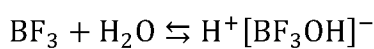


Obrázek 9: Iniclace kationtové polymerace protonovou kyselinou, převzato z [4]

Jejich nevýhodou ale je, že vzniklé anionty protonových kyselin mají většinou příliš nukleofilní charakter, snadno znovu reagují se vzniklým karbokationtem a růstové centrum zaniká. Vznikají potom polymery s nízkou průměrnou molární hmotností. Jako příklad silných protonových kyselin s málo nukleofilním aniontem můžeme uvést H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 nebo CF_3COOH , ale i u nich vznikají polymery s molární hmotností řádově kolem tisíc $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5].

LEWISOVY KYSELINY

Naopak mezi nejvíce používané iniciátory v kationtové polymeraci jsou Lewisovy kyseliny. Mezi ty patří např. halogenidy kovů AlCl_3 , BF_3 , SbCl_5 , ZnCl_2 , organokovové deriváty jako RAlCl_2 , R_2AlCl , R_3Al a oxyhalogenidy POCl_3 . Lewisovy kyseliny jsou velice silným akceptorem elektronových párů ze sloučenin s neúplnou elektronovou konfigurací. Protože nejsou Lewisovy kyseliny schopny samy o sobě poskytnout kladně nabitou částici pro iniciaci polymerace, je potřeba pro jejich funkci iniciátoru přítomnost koiniciátoru. To může být např. donor protonu (voda, alkohol, ether) nebo donor karbokationtu (např. alkyl nebo arylchlorid). Lewisova kyselina a koiniciátor pak tvoří komplex, který v iniciační reakci poskytuje proton nebo karbokation pro iniciaci monomeru a vzniku růstového centra.



Obrázek 10: Iniclace kationtové polymerace Lewisovou kyselinou, převzato z [4]

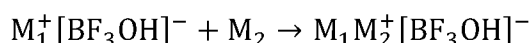
Oproti protonovým kyselinám mají Lewisovy kyseliny výhodu v tom, že jejich komplexní aniont má podstatně nižší nukleofilitu, a tím je potlačena reakce růstového centra s protiontem a dosahujeme u polymerů vyšší průměrné molekulové hmotnosti [3; 5].

ONIOVÉ SOLI

Podobně jako u radikálové polymerace je možné použít i u kationtové polymerace iniciaci pomocí UV záření, kdy dojde k rozpadu fotoiniciátoru a vzniku kationtu, schopného reagovat s monomerem. Mezi velice efektivní a stabilní fotoiniciátory pro kationtovou polymeraci patří diaryliodonové a triarylsulfoniové soli obsahující nenukleofilní a fotostabilní BF_4^- , PF_6^- , nebo AsF_6^- , aniont. Tento typ aniontu zajišťuje stabilitu protonové kyseliny, vzniklé po rozpadu fotoiniciátoru, a nedochází k reakci aniontu se vzniklým karbokationtem na růstovém centru [12; 8].

1.1.2.2 PROPAGACE

V kationtové polymeraci jsou růstovými centry hlavně iontové páry, kdy je polymerace prováděna v málo polárních nebo nepolárních rozpouštědlech, což má za následek potlačení disociace těchto iontových párů. Navíc dobře solvatující rozpouštědlo má za následek oslabení elektrostatické interakce mezi karbokationem a jeho objemným protiontem. Takže propagace může probíhat adicí monomeru na růstové centrum, kdy je monomer vsunován mezi karbokation a jeho protiont se záporným nábojem [3; 5].

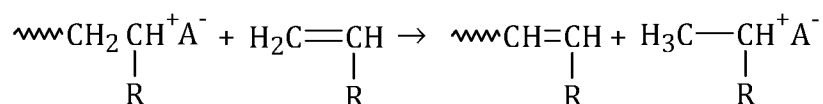


Obrázek 11: Propagace kationtové polymerace, převzato z [4]

1.1.2.3 TRANSFER A TERMINACE

Důležitým faktorem, který zpomalil vývoj fotoiniciované kationtové polymerace je, že už za pokojové teploty dochází u kationtové polymerace k přenosovým a terminačním reakcím, a tak dochází k předčasnému ukončení růstu řetězců a procesu polymerace [13]. Tyto končící reakce mohou být omezeny buď použitím nízké polymerační teploty (nízko pod 0 °C) [5], anebo použitím kationtových iniciátorů s vysoce nenukleofilními anionty, které zabraňují terminaci a umožňují kationtově polymerovat i za pokojové teploty [13]. Výhodou kationtové polymerace je, že v porovnání s radikálovou polymerací nemůže být růst řetězce ukončen reakcí mezi dvěma růstovými centry, protože růstová centra kationtové polymerace mají vždy kladný náboj a vzájemně se odpuzují. Proto i po vypnutí zdroje UV záření pokračuje proces kationtové polymerace ještě dlouho, dokud nejsou spotřebovány téměř všechny monomery. Jedná se o tzv. temnou reakci [14].

Nejvýznamnější přenosovou reakcí u kationtové polymerace je přenos na monomer. Na monomer se přenáší tzv. β-proton, což je proton nacházející se na atomu uhlíku sousedícího s atomem uhlíku, který nese kladný náboj. Tímto přenosem vznikne makromolekula ukončená nenasycenou skupinou.

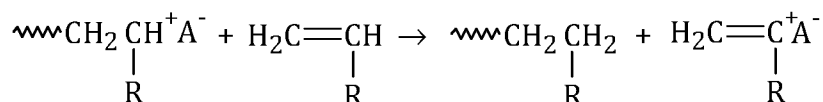


Obrázek 12: Přenosová reakce kationtové polymerace na monomer – β-proton, převzato z [4]

Oproti radikálové polymerace se přenosová reakce na monomer vyskytuje u kationtové polymerace častěji, a je taky důvodem, který u většiny kationtových polymerací omezuje průměrnou molekulovou hmotnost vznikajícího polymeru. Zvláště při polymeracích nad 20 °C,

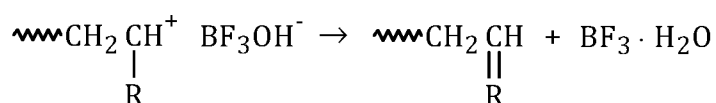
protože tato přenosová reakce má větší aktivační energii než propagace. Díky tomu jde ale dobře redukovat provedením polymerace za nižších teplot [3; 4; 5].

Další možností přenosu na monomer je přenos hydridového iontu z monomeru na růstové centrum. V tomto případě vzniká makromolekula ukončená nasycenou skupinou.



Obrázek 13: Přenosová reakce kationtové polymerace na monomer – hydridový iont, převzato z [4]

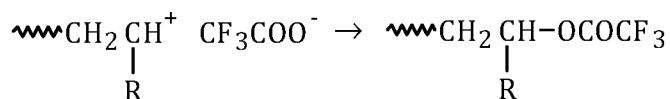
Méně častý a významný je také přenos na protiont, nazývaný také jako spontánní terminace.



Obrázek 14: Přenosová reakce kationtové polymerace na protiont, převzato z [5]

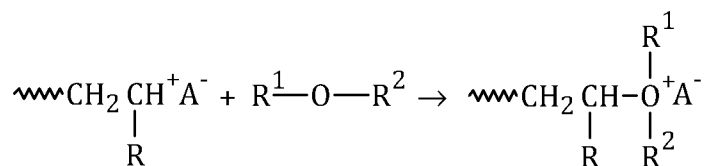
U výše uvedených způsobů dochází pouze k ukončení růstu rostoucího centra. Ale nedochází k přerušení polymerace, protože se vytvoří růstové centrum na jiné molekule (první dva případy), nebo dojde k regeneraci iniciátoru-koiniciátoru (v třetím případě).

Naopak reakce růstového centra s vhodným protiontem způsobí terminaci polymerace, při které někdy dojde ke vzniku kovalentní vazby mezi růstovým centrem a protiontem.



Obrázek 15: Terminační reakce kationtové polymerace s vhodným protiontem, převzato z [4]

Dále terminaci polymerace můžou způsobit přenosem záporně nabitě částice vhodné nukleofilní sloučeniny jako je voda, alkoholy, nebo karboxylové kyseliny.



Obrázek 16: Terminace kationtové polymerace vhodnou nukleofilní částicí, převzato z [4]

Tyto sloučeniny se v praxi v přebytku využívají pro rychlé zastavení probíhající polymerace, ale taky se mohou v polymeračním systému vyskytovat jako nečistoty nebo produkty vedlejších reakcí [3; 5].

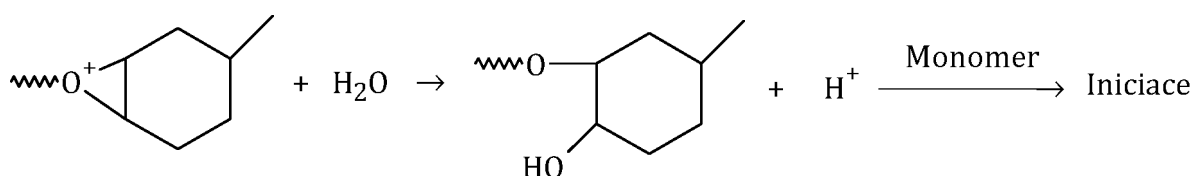
1.1.2.4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ POUŽITÍ KATIONTOVÉ POLYMERACE

Protože u kationtové polymerace je potřeba k iniciaci tvorba kyseliny, je nutno se ve vytvrzovaném systému vyvarovat přítomnosti látek bazického charakteru (např. aminy nebo urethany), které by mohly tuto kyselinu neutralizovat. Neutralizující vliv může mít i bazická povaha substrátu, např. papír obsahující plnidla [8; 2].

VLIV VODY

Voda může působit jako činidlo pro přenos řetězce při vytvrzování kationtové polymerace. Důsledkem tohoto přenosu je růst nového řetězce, snížení průměrné molekulové hmotnosti, zpomalení vytvrzování a snížení tvrdosti vytvrzovaného filmu [8].

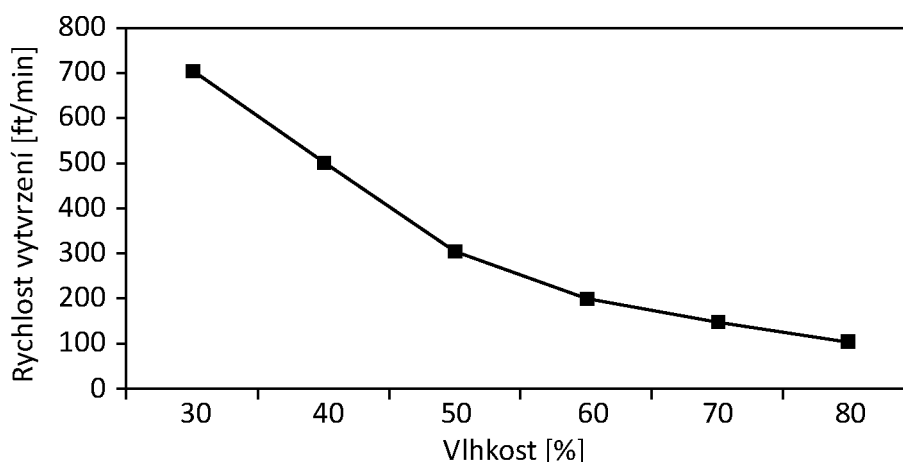
Ovšem přítomnost malého množství vody (do 5 hm. %) může vést přenosovými reakcemi k opětovné iniciaci, jak lze vidět na obrázku 17. Toto malé množství tak může zvýšit konverzi a urychlit vytvrzování vytvrzeného systému [8; 15].



Obrázek 17: Reakce opětovné iniciace kationtové polymerace způsobena vodou, převzato z [15]

Při vyšší koncentraci vody ve vytvrzovaném systému ale začnou již převládat nežádoucí terminační přenosové reakce. Množství vody v systému je také významně ovlivněno mírou okolní vzdušné vlhkosti, která tím pádem inhibuje kationtovou polymeraci (viz obrázek 18).

Vliv vody na kationtově vytvrzovaný systém záleží na propustnosti vody přes povrch vytvrzovaného filmu, kdy s rostoucí tloušťkou filmu dochází ke snížení inhibice vodou. Dále pak záleží na samotném složení vytvrzovaného systému. Přídavkem malého množství silikon derivátů se vytvoří hydrofobní směs, která je méně ovlivněna inhibicí vodou. Vliv vzdušné vlhkosti lze omezit zvýšením teploty vzduchu, nebo zvýšením teploty substrátu během vytvrzování [8; 16].



Obrázek 18: Rychlost vytvrzení kationtové polymerace v závislosti na vzdušné vlhkosti, převzato z [8]

1.1.3 HYBRIDNÍ POLYMERACE

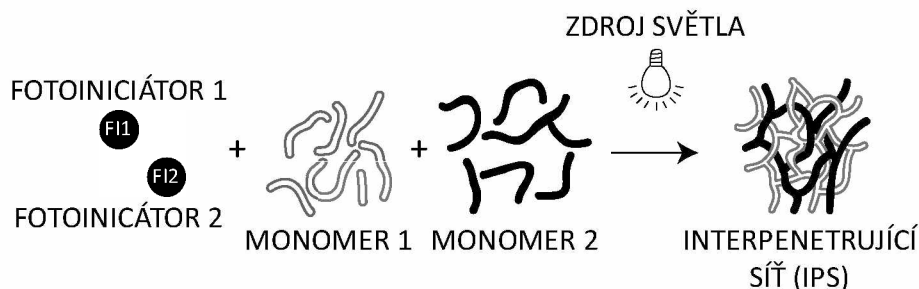
Pojem „hybridní polymerace“ se v oblasti chemie používá ve více souvislostech. Může se jednat o polykondenzaci, u které současně dochází i k radikálové polymeraci [17], nebo o vznik roubovaných kopolymerů akrylových a alkydových komponentů radikálovou polymerací [18].

Tato kapitola se zabývá hybridní polymerací, která kombinuje dva mechanismy vytvrzování – tedy radikálovou a kationtovou polymerací formou interpenetračních sítí (dále IPS). Další možné varianty hybridních polymerů mohou být formou multiblokových, roubovaných, nebo náhodných kopolymerů [19; 20]. Vytvrzením hybridně polymerující IPS vznikají v systému dvě navzájem hustě propletené sítě (obrázek 33). Jedna vznikla radikálovou a druhá kationtovou polymerací. Radikálová i kationtová část IPS může být iniciována současně, nebo postupně, kdy dojde nejdříve k iniciaci nejčastěji radikálové části a později k iniciaci kationtové části, protože kationtová část v některých případech potřebuje další aktivaci (např. teplo) [20; 21].

Kromě směsi monomerů obsahujících zvlášť funkční skupiny typické pro kationtovou i pro radikálovou polymeraci lze použít tzv. hybridní monomer, kdy jsou oba typy funkčních skupin součástí jednoho monomeru. Tématem hybridních monomerů se zabývá práce [22] – předmětem studie je glycidylmethakrylát, či zdroj [23], který studuje vlastnosti 3-(1-propenyl)oxypropyl akrylátu.

Další možností je použití hybridního iniciátoru, jehož rozpadem vzniká volný radikál i kationt, který aktivuje jak radikálový, tak kationtový mechanismus. Přípravou nekomerčního hybridního fotoiniciátoru HP1 se zabývá práce [24]. Autor ve studii prokazuje efektivitu tohoto

organokovového fotoiniciátoru s dobrým stupněm konverze a popisuje jeho reakci s akrylátovým pojivem PETIA a radikálovým Irgacura 2959.



Obrázek 19: Schéma vzniku IPS hybridní polymerací, převzato z [14]

Výhodou hybridní polymerace je vzájemná synergie obou vytvrzovaných systémů – kdy dochází ke spojení výhod jednotlivých typů polymerace, jako je rychlejší vytvrzení, menší změna objemu a zlepšení vlastností výsledného vytvrzeného filmu, kterých nelze dosáhnout samostatnými jednotlivými polymeracemi. Jednou z hlavních výhod hybridní polymerace je snížení inhibice vzdušným kyslíkem pro radikálovou část směsi [9; 25], a taky snížení inhibice vzdušnou vlhkostí pro kationtovou část [6; 9].

Tabulka 1: Porovnání vlastností radikálové a kationtové polymerace vytvrzované UV zářením [6; 7]

Vlastnost	Radikálová polymerace	Kationtová polymerace
Rychlost vytvrzení	velice rychlá	pomalá
Změna objemu	až 20 %	malá do 5 %
Adheze k substrátu	horší	velmi dobrá
Viskozita	vyšší	nižší
Citlivost na kyslík	ano	ne
Citlivost na vlhkost a bazické látky	ne	ano

Změnou obsahu složek jednotlivých typů polymerací ve směsi lze jednoduše ovlivnit a modifikovat vlastnosti výsledného filmu např. teplotu skelného přechodu, teplotu tání, povrchové vlastnosti polymeru, jeho pevnost, viskozitu nezesíťovaného systému atd. [21]

1.2 REOLOGIE

Termín reologie byl definován E. C. Binghamem počátkem 20. let 19. století [26; 27], její vývoj však probíhal už od 17. století a postupně byla věda obohacována o poznatky týkající se chování kapalin.

Reologii lze charakterizovat jako indisciplinární vědu, o kterou se opírá mnoho oborů a odvětví výzkumu (mechanika, matematika, fyzika, fyzikální chemie atd.) [26; 28].

Klasifikace reologických výzkumů se mohou tedy od sebe do jisté míry lišit. Podle Fergusona a Kemblowski (1991) [28] lze charakterizovat 4 základní směry reologických výzkumů: fenomenologická reologie/makroreologie, konstrukční reologie/mikroreologie, reometrie, technická/aplikovaná reologie [26; 28].

Reologie se zabývá deformací hmoty a toku způsobenou vnější mechanickou silou [29; 30]. Mohou nastat tři typy chování, jakožto odezvy hmoty na tuto sílu: *elastická deformace* (energie působící síly na hmotu se uloží ve hmotě, po následné relaxaci látky se uvolní – vratná deformace), *viskózní* (látka se po působení vnější síly a jejím následném zrušení nevrátí do původního stavu – nevratná deformace) anebo *viskoelastické chování* (reakce hmoty na působení vnější síly se odvíjí od doby, po kterou síla působí) [30; 31].

1.2.1 VISKOZITA

Dynamická viskozita: Uvažujeme soustavu dvou paralelních rovin – spodní statické a horní pohybující se vlivem působící síly F rychlostí v . Mezi rovinami, umístěnými od sebe na krátkou vzdálenost y , se nachází vzorek kapaliny. Vnitřním třením kapaliny, způsobeným silou F , vzniká tečné napětí τ , které je popsáno Newtonovým zákonem (viz rovnice 1.1) a je přímo úměrné gradientu rychlosti $\dot{\gamma}$ [26]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

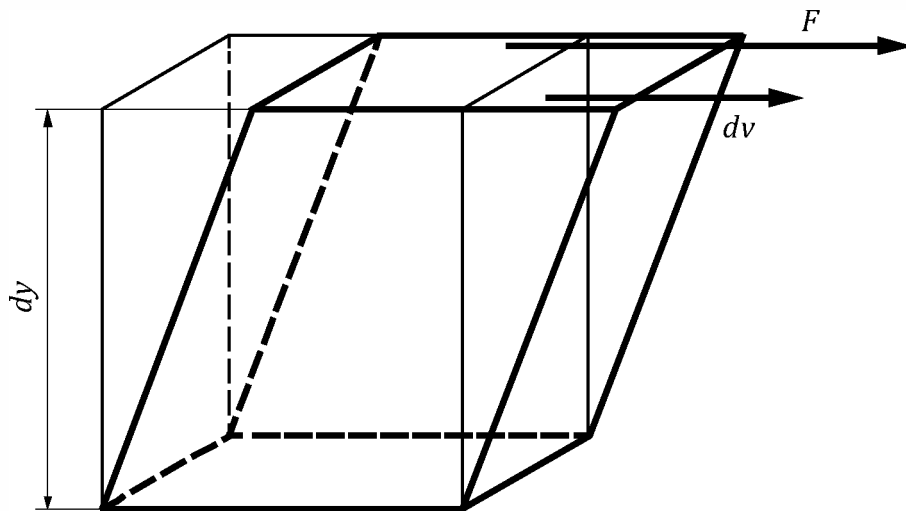
$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (1.2)$$

Viskozita η je tedy konstantou jejich úměrnosti – jednotky Pa·s. Existují i další typy viskozit, které se využívají k charakterizaci disperzních systémů (polymerních roztoků): relativní, specifická (dnes nazývaná jako inkrement relativní viskozity), redukovaná, inherentní, vnitřní (limitní viskozitní číslo) – bližším popisem se zabírají v literatuře [26; 30; 31].

Jestliže pro kapalinu platí, že se zvyšováním $\dot{\gamma}$ lineárně roste τ (viz rovnice č. 1.1) a η je konstanta, jedná se o kapaliny *newtonovské*. *Nenewtonovské* kapaliny mají průběh viskozitní a tokové křivky složitější a k jejich popisu slouží jiné reologické modely – patří zde:

- dilatantní kapaliny – se zvyšování τ roste i η ;
- pseudoplastické kapaliny – se zvyšování τ naopak η klesá.

Viskozita nenewtonovských kapalin se označuje jako zdánlivá viskozita [26; 30; 31].



Obrázek 20: Schéma vnitřního tření, převzato z [26]

1.2.2 REOLOGICKÉ MODELY

Reologické modely viskoelastických kapalin můžeme klasifikovat, jako časově závislé a časově nezávislé. Jako časově nezávislé jsou v literatuře [26; 28] uvedené:

- Newtonovský model (viz rovnice 1.1),
- Binghamův model – kapalina se chová dle Newtonova zákona až po překročení meze toku τ_0 :

$$\tau - \tau_0 = \eta \dot{\gamma} \quad (1.3)$$

- Ostwald de Walleův model – vzorec má tvar:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (1.4)$$

kde k představuje index konzistence a n index chování toku. Je-li $n < 1$, jedná se o pseudoplastickou kapalinu, v případě $n > 1$ jde o dilatantní systém a pokud $n = 1$, kapalina podléhá Newtonovu zákonu.

- Hershel-Bulkeyho model – rozšiřuje vzorec 1.4 o mez toku τ_0 :

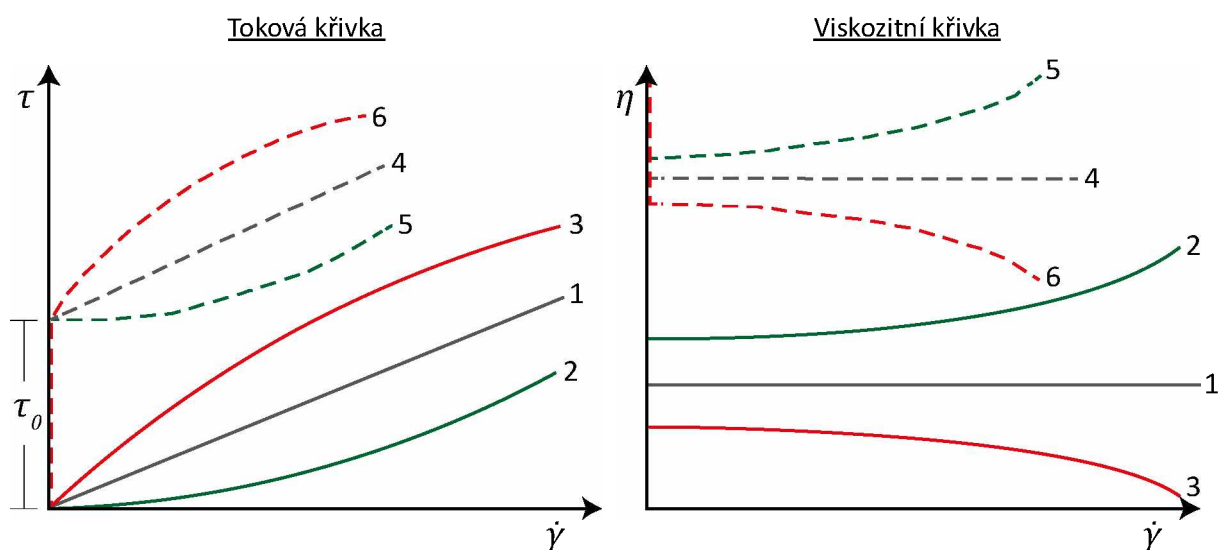
$$\tau - \tau_0 = k_H \dot{\gamma}^n \quad (1.5)$$

- Cassonův model – asymptotické newtonovské chování

$$\tau^{1/2} = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^{1/2} \quad (1.6)$$

Další typy reologických modelů, které lze zmínit jsou: Sisko, Prandtl, Eyring, Powell-Eyring, Williamson, Ellis – bližší popis lze najít v literatuře [28].

Jako časově závislé průběhy toku známe termíny tixotropie a rheopexie, které se objevují u kapalin s τ_0 i bez τ_0 . U tixotropních kapalin při konstantním τ nebo $\dot{\gamma}$ viskozita s časem klesá. U rheopexních kapalin (v praxi se vyskytují jen zřídka) nastává opačná situace – při konstantním τ nebo $\dot{\gamma}$ viskozita s časem roste. Odstraníme-li působící napětí a jedná-li se o reverzibilní změnu (např. rozbití koloidních agregátů), viskozita se vrátí do původního stavu. V případě ireversibilních změn, jako např. koagulace nebo prosítování polymerních řetězců je změna viskozity nevratná.



Obrázek 21: Toková a viskozitní křivka jednotlivých typů kapalin. Kapaliny bez meze toku (τ_0): 1 – newtonská kapalina, 2 – dilatantní kapalina a 3 – pseudoplastická kapalina. Kapaliny s mezí toku (τ_0): 4 – binghamská newtonská kapalina, 5 – binghamská dilatantní kapalina a 6 – binghamská pseudoplastická kapalina [28; 32].

1.2.3 MĚŘENÍ VISKOZITY

K měření viskozity je dostupných několik měřicích systémů – jak viskozimetrů (výtokové, průtokové, tělískové, rotační atd.), tak reometrů [26]. Měření pomocí viskozimetru je vhodnější pro newtonovské kapaliny, jež mají lineární viskozitní křivku. Pro komplikovanější kapaliny s viskoelastickým chováním je pro přesné zjištění hodnoty viskozity výhodnější použít reometr – reprezentace dat je formou reogramu [33]. Tato kapitola blíže popisuje vybrané měřicí systémy.

1.2.3.1 UBBELOHDEHO VISKOZIMETR

Jedná se o průtokový kapilární měřicí systém, který vznikl na základě Ostwaldova viskozimetru eliminací jeho nedokonalostí a vylepšením technického řešení přístroje [26]. Jeho

přesnost je 0,01–0,1 %. Potřebný rozdíl tlaků je vytvořen hydrostatickým tlakem kapaliny ve svislé kapiláře.

Aplikováním Poiseuillova vztahu lze dynamickou viskozitu kapaliny určit absolutně, a to změřením času t , za který proteče pod tlakem Δp objem V měřené kapaliny kapilárou o délce l a poloměru R . Rovnici pro newtonovské kapaliny pak lze zapsat jako [34]:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p}{8\eta l} \quad (1.7)$$

Protože pro absolutní měření viskozity podle rovnice 1.1 by bylo potřeba znát všechny její parametry s velikou přesností, používá se většinou srovnávací metoda měření relativní viskozity s referenční kapalinou:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1.8)$$

kde η_{rel} je relativní viskozita zkoumané kapaliny, poměr t ku t_0 je poměr doby průtoku zkoumané kapaliny ku kapalině referenční, η je dynamická viskozita zkoumané kapaliny a η_0 je viskozita referenční kapaliny [30].

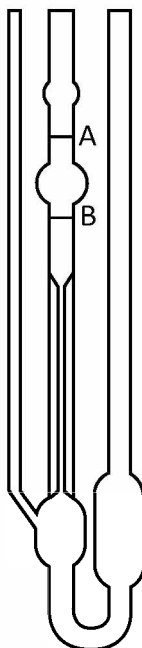
1.2.3.2 ROTAČNÍ VISKOZIMETRY

Principem funkčnosti rotačních viskozimetrů je namáhání vzorku mezi dvěma definovanými plochami, kdy jedna z nich vykonává rotační pohyb a tím působí na vzorek měřené kapaliny. Vlivem tohoto namáhání vzniká v kapalině vnitřní tření, kterým kapalina působí na druhou plochu, která pomocí torzního senzoru dokáže tuto výchylku systému zaznamenat.

Výhodou rotačních viskozimetrů je existence více typů měřících geometrií a možnosti měnit otáčky viskozimetru, kdy lze odvodit závislost mezi otáčkami a smykovou rychlostí. Díky tomu lze přístroj použít i pro měření jak newtonských, tak i složitějších neneutronských kapalin.

Existují dvě základní varianty rotačních reometrů [35; 36]:

- reometry s řízením smykové rychlosti (CR reometry),
- reometry s řízením smykového napětí (CS reometry).



Obrázek 22: Schéma Ubbelohdeho viskozimetru, bod A – začátek měření, bod B – konec měření

SYSTÉM KUŽEL-DESKA

Výhodou systému je dobrá definice toku, který lze pak přesně interpretovat. K měření vyžaduje pouze malé množství vzorku [28]. Tím, že je systém otevřený, může však docházet k vypařování vzorku, a tak k zatížení měření chybou. Další možnou komplikací měřicího systému jsou roztoky s většími částicemi – ty mohou uvíznout v mezeře mezi ploškou kuželu a deskou. Měřicí zařízení sestává z kuželu a ploché desky. Geometrické rozměry kuželu jsou definované jeho poloměrem R a úhlem α , který svírá s deskou umístěnou pod ním, tečné napětí pak lze vypočítat ze vzorce:

$$\tau = \frac{3 \cdot M}{2\pi \cdot R^3} \quad (1.9)$$

kde M označuje kroučící moment. Hrot kuželu je o několik mikrometrů zbroušený (zploštělý) tak, aby byl v lepším kontaktu s deskou a nedošlo k jeho nežádoucímu posunu [34].

SYSTÉM VÁLEC-VÁLEC

Jedná se o využití systému koaxiálních válců – vnitřního o poloměru R_1 a vnějšího R_2 . Měřená kapalina se pohybuje v prostoru mezi soustřednými válci (viz obrázek **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) – v závislosti na tom, který válec je poháněn motorem s určitou úhlovou rychlostí ω [26], rozdělujeme dvě metody [37]:

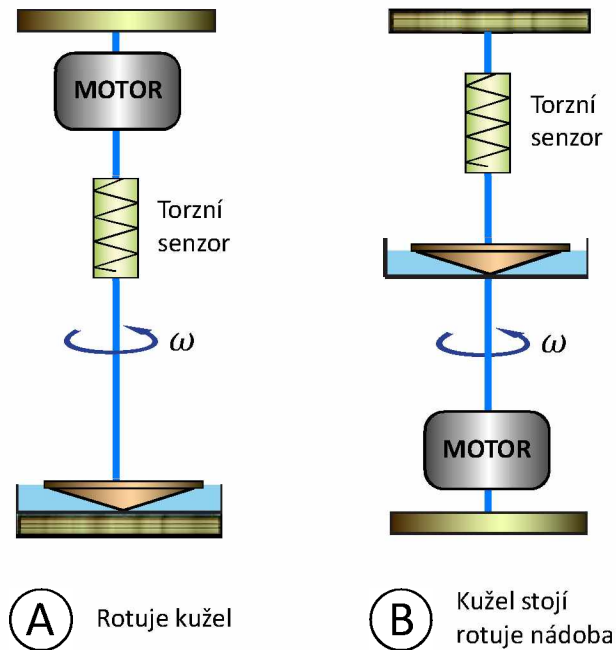
- metoda Searlova – vnitřní válec je uveden do pohybu motorem, vnější je v klidu. Odpor kapaliny mezi oběma válci (snímaný torzním senzorem) způsobuje závislost viskozity na

točivém momentu vnější plochy vnitřního válce. Vztah pro výpočet tečného napětí Searlovou metodou, tzn. pro rotaci vnitřního válce zní [37]:

$$\tau = \frac{M}{2\pi \cdot R_1^2 \cdot L} \quad (1.10)$$

kde L je výška vnitřního válce. Hodnota rychlostního gradientu je pak:

$$\dot{\gamma} = 2\omega \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (1.11)$$



Obrázek 23: Schéma systému kužel-deska, převzato z [30]

- Couetteova metoda – vnější válec je poháněn, na vnitřním válci nastává vlivem pohybující se kapaliny točivý moment [26; 34].

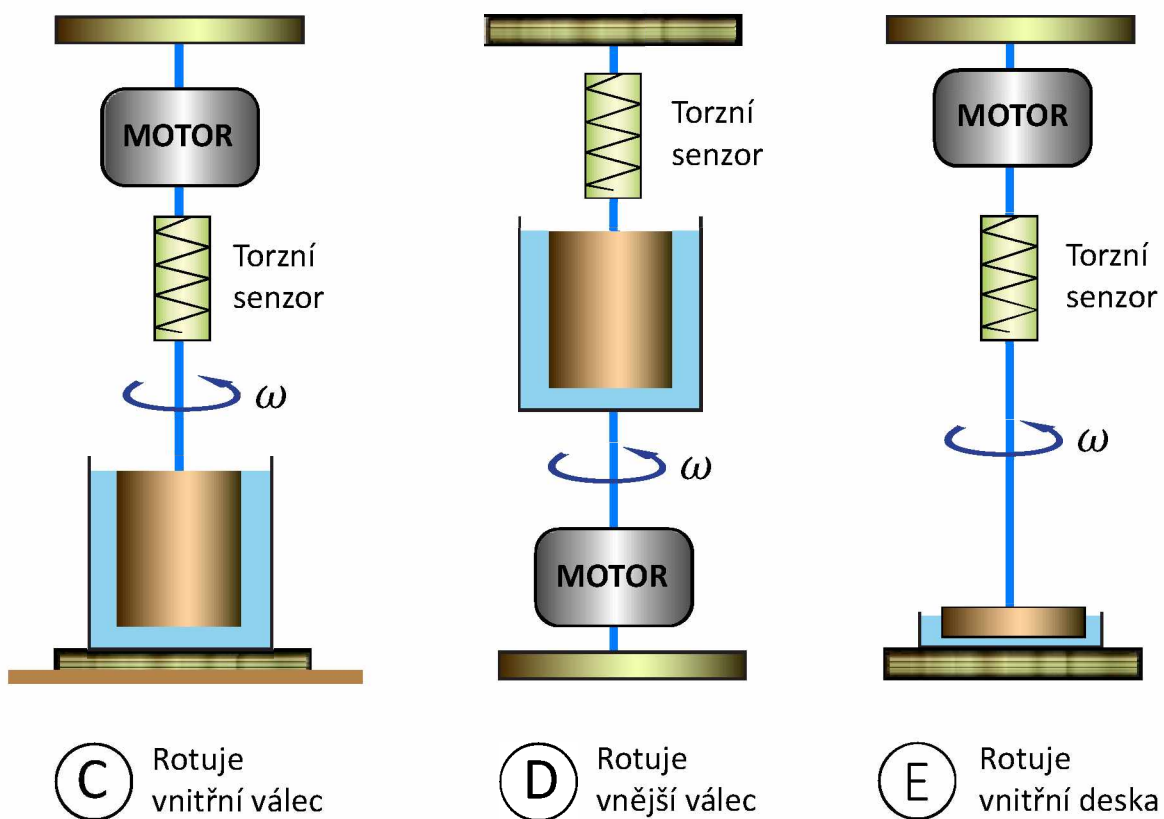
SYSTÉM DESKA-DESKA

Oproti systému kužel-deska je uspořádání deska-deska vhodné i pro měření roztoků s většími částicemi, pro vysoce viskózní nebo elastické kapaliny. Geometrie měřicí desky je stanovena poloměrem desky R a vzdáleností h mezi statickou deskou a deskou otáčející se úhlovou rychlostí ω . V paralelním systému deska-deska platí [34]:

$$\tau = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3} \quad (1.12)$$

rovnice pro rychlostní gradient pak zní:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega \cdot R}{h} \quad (1.13)$$



Obrázek 24: Schéma systému válec-válec a deska-deska, převzato z [30]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem práce bylo pozorovat dlouhodobou stabilitu vybraných namíchaných vzorků kationtových, radikálových a hybridně polymerujících systémů při tepelném namáhání. Zvýšení viskozity indikuje probíhající předčasnou polymeraci, protože s růstem polymeračních řetězců dochází také k omezování jejich pohyblivosti. Proto byla k charakterizaci stability vybrána právě změna viskozity a byla sledována v čase měření na viskozimetru. Vzorky s nejlepší dlouhodobou stabilitou jsou pak shrnuty v závěru a diskuzi.

2.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

2.1.1 KATIONTOVÁ POJIVA

- S221

Obchodní název: S-221

Č. CAS: 18934-00-4

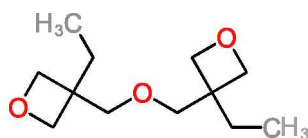
Výrobce: Hangzhou Dayangchem

Chemický název: bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether

Molekulová hmotnost: 214,305 g/mol

Obsah: 98%

Vzhled: bezbarvá nebo lehce nažloutlá transparentní kapalina



Obrázek 25: S221 – bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether

- DVE3

Obchodní název: DVE-3

Výrobce: Sigma-Aldrich

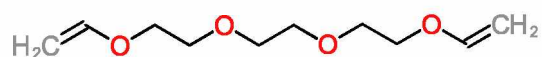
Č. CAS: 765-12-8

Chemický název: triethylenglykol divinyl ether

Molekulová hmotnost: 202,25 g/mol

Obsah: 98%

Vzhled: čirá bezbarvá kapalina



Obrázek 26: DVE3 – triethylenglykol divinyl ether

2.1.2 RADIKÁLOVÁ POJIVA

- *POEA*

Obchodní název: Laromer® POEA

Č. CAS: 48145-04-6

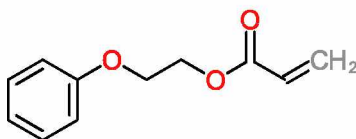
Výrobce: BASF

Chemický název: 2-fenoxyethylakrylát

Molekulová hmotnost: 192,21 g/mol

Obsah: ≥ 90%

Vzhled: čirá bezbarvá kapalina



Obrázek 27: POEA – 2-fenoxyethylakrylát

- *TMP3EOTA*

Obchodní název: TMP3EOTA

Č. CAS: 28961-43-5

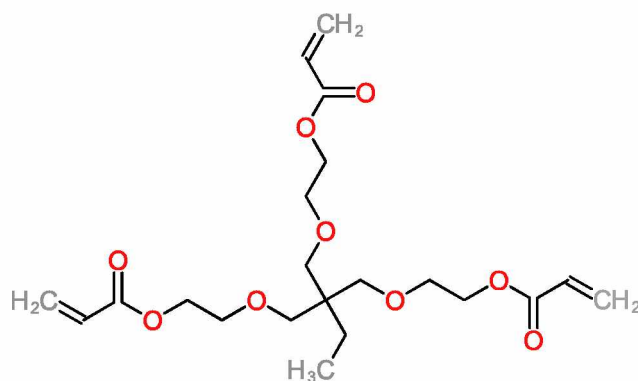
Výrobce: iGM resins

Chemický název: ethoxylovaný trimethylolpropantriakrylát

Molekulová hmotnost: 428,478 g/mol

Obsah: 99%

Vzhled: čirá bezbarvá kapalina



Obrázek 28: TMP3EOTA – ethoxylovaný trimethylolpropantriakrylát

2.1.3 KATIONTOVÉ INICIÁTORY

- *SYLANTO 7MS*

Obchodní název: Sylanto 7MS

Č. CAS: není uveden

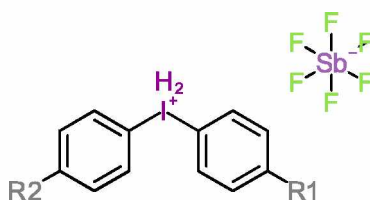
Výrobce: Synthos

Chemický název: diarylodonium hexafluoroantimoničnan

Molekulová hmotnost: není uvedena

Obsah: není uveden

Vzhled: bílý prášek



Obrázek 29: SYLANTO 7MS – diarylodonium hexafluoroantimoničnan

- *SYLANTO 7MP*

Obchodní název: Sylanto 7MP

Č. CAS: není uveden

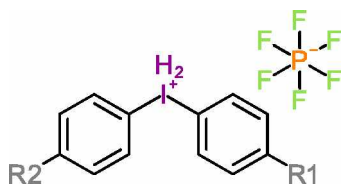
Výrobce: Synthos

Chemický název: diarylodonium hexafluorofosforečnan

Molekulová hmotnost: není uvedena

Obsah: není uveden

Vzhled: bílý prášek



Obrázek 30: SYLANTO 7MP – diaryliodonium hexafluorofosforečnan

- I250

Obchodní název: Irgacure 250

Č. CAS: 344562-80-7

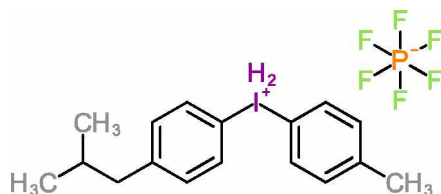
Výrobce: BASF

Chemický název: iodonium(4-methylfenyl)[4-(2-methylpropyl)fenyl]
hexafluorofosforečnan

Molekulová hmotnost: 496,2 g/mol

Obsah: 75% roztok v propylenkarbonátu

Vzhled: hnědožlutá kapalina



Obrázek 31: I250 – iodonium(4-methylfenyl)[4-(2-methylpropyl)fenyl] hexafluorofosforečnan

2.1.4 RADIKÁLOVÉ INICIÁTORY

- D1173

Obchodní název: Darocur 1173

Č. CAS: 7473-98-5

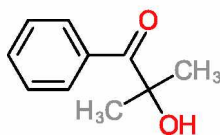
Výrobce: BASF

Chemický název: 2-hydroxy-2-methyl-1-fenyl-propan-1-on

Molekulová hmotnost: 164,2 g/mol

Obsah: 95 %

Vzhled: lehce nažloutlá kapalina



Obrázek 32: D1173 – 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on

- I819

Obchodní název: Irgacure 819

Č. CAS: 162881-26-7

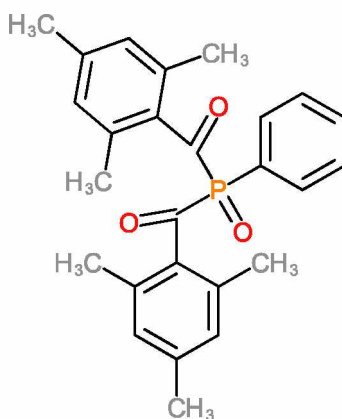
Výrobce: BASF

Chemický název: fenyl-bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-fosfin oxid

Molekulová hmotnost: 418,473 g/mol

Obsah: není uveden

Vzhled: nažloutlý prášek



Obrázek 33: I819 – fenyl-bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-fosfin oxid

2.1.5 KATIONTOVÉ INHIBITORY

- EPD

Obchodní název: Ethylester kyseliny 4-dimethylaminobenzoové

Č. CAS: 10287-53-3

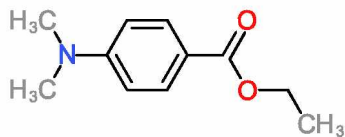
Výrobce: CYTEC

Chemický název: ethyl-4-dimethylaminobenzoát

Molekulová hmotnost: 193,246 g/mol

Obsah: $\geq 99\%$

Vzhled: bílý prášek



Obrázek 34: EPD – ethyl-4-dimethylaminobenzoát

- TEA

Obchodní název: Triethanolamine

Č. CAS: 102-71-6

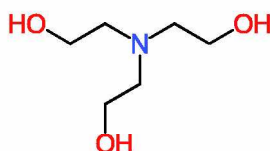
Výrobce: Sigma-Aldrich

Chemický název: triethanolamin

Molekulová hmotnost: 149,19 g/mol

Obsah: $\leq 100\%$

Vzhled: bezbarvá kapalina



Obrázek 35: TEA – triethanolamin

2.1.6 RADIKÁLOVÉ INHIBITORY

- GENORAD 22

Obchodní název: Genorad 22

Vzhled: středně hnědá kapalina

Výrobce: RAHN

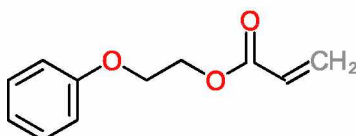
Chemická charakterizace: Směs

Č. CAS: 48145-04-6

Chemický název: 2-fenoxyethyl akrylát

Molekulová hmotnost:

Obsah: $> 90\%$



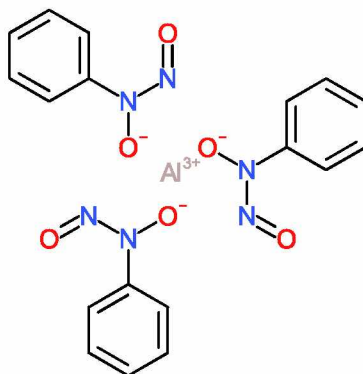
Obrázek 36: 2-fenoxyethyl akrylát

Č. CAS: 15305-07-4

Chemický název: tris (N-nitroso-N-fenylhydroxylamin) hlinitý

Molekulová hmotnost: 438,336 g/mol

Obsah: 5–10 %



Obrázek 37: tris (N-nitroso-N-fenylhydroxylamin) hlinitý

2.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

- Rotační viskozimetr HAAKE RotoVisco 1 s temperační jednotkou
- Sušárna Memmert UNE 400
- Ubbelohdeho viskozimetry 1,14; 1,48 a 2 mm a temperační lázeň
- Ultrazvuk Bandelin Sonorex Super RK 31
- Řezací plotter Mimaki Cutter CFL 605 RT
- Tiskové zařízení HP Latex 335

2.3 EXPERIMENTÁLNÍ PLÁN

Experimentální část můžeme rozdělit do čtyř částí. V 1. části bylo připraveno 12 hybridně polymerujících vzorků a pro porovnání 12 kationtově a 6 radikálově polymerujících vzorků. Z důvodu časové náročnosti přípravy a proměření všech vzorků před tepelným namáháním (dále značené také zkratkou TN), byla v rámci práce sledována také stabilita látek během skladování po dobu 25–35 dní při laboratorní teplotě. Dále byly vzorky tepelně namáhány a mezi jednotlivými cykly tepelného namáhání byla průběžně sledována, vizuálně a měřením, změna viskozity vzorků. Na závěr byly změřeny tokové křivky vzorků na rotačním viskozimetru.

Cílem 2. části experimentu bylo zjistit, jak velký vliv mělo skladování na změnu viskozity vzorků v 1. části experimentu. A také z důvodu rozbití Ubbelodeho viskozimetru, s průměrem kapiláry 1,48 mm, potvrdit výsledky měření z 1. části experimentu za použití viskozimetru s kapilárou o průměru 1,13 mm. Vybrané vzorky z 1. části experimentu byly znovu namíchané, byla u nich proměřena viskozita a poté byly tepelně namáhány stejně jako v 1. části experimentu.

Z důvodu poruchy rotačního viskozimetru nebylo možné měřit tokové křivky vzorků před tepelným namáháním. A proto bylo cílem 3. části experimentu připravit znovu vybrané nejstabilnější vzorky na základě výsledků z 1. části experimentu a proměřit jejich tokové křivky na rotačním viskozimetru (po jeho opravě).

Ve 4. části byly vybrány podle výsledků předchozích částí nejstabilnější vzorky a byla u nich provedena změna složení. Tato sada vzorků byla poté tepelně namáhána a na rotačním viskozimetru byly proměřeny jejich tokové křivky mezi jednotlivými fázemi tepelného namáhání.

2.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

2.4.1 1. ČÁST EXPERIMENTU

Pro 1. část experimentu byla připravena sada vzorků, kde každý vzorek vážil cca 40 g a byl připraven ve třech variantách. První varianta vzorku obsahovala pouze směs pojiva a fotoiniciátoru. Do druhé varianty vzorku byl do směsi navíc přidán inhibitor a do třetí varianty byl do směsi taky přidán inhibitor, ale ve větším množství.

Teoreticky navržená hmotnostní procenta jednotlivých složek byla určena tak, aby u hybridně polymerujících vzorků měla výsledná směs viskozitu kolem 10 mPa·s. Pro čistě radikálově a kationtově polymerující vzorky byla pro iniciátory a inhibitory použita stejná hmotnostní procenta jako pro hybridně polymerující vzorky. Zbytek vzorku do 40 g tvoří dané radikálové nebo kationtové pojivo. Skutečná hmotnostní procenta jednotlivých složek směsi byla vypočítaná z navážky jednotlivých složek.

2.4.1.1 RADIKÁLOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

Nejdříve byly připraveny 2 radikálově polymerující vzorky. Oba vzorky obsahovaly oba radikálové iniciátory D1773 a I819. Jeden vzorek byl namíchán z radikálového pojiva POEA a druhý vzorek z pojiva TMP3EOTA. Dále byla připravena druhá a třetí varianta vzorků s přísádkou radikálového inhibitoru GENORAD 22. Procentuální zastoupení jednotlivých složek všech 6 vzorků jsou uvedené v tabulce 2.

2.4.1.2 KATIONTOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

Plánem bylo připravit 6 kationtově polymerujících vzorků. Tři vzorky obsahovaly kombinaci pojiva S221 s kationtovými iniciátory, kdy pro jeden vzorek z dané trojice byl použit iniciátor Sylanto 7MS, pro druhý vzorek iniciátor Sylanto 7MP a pro třetí vzorek iniciátor I250. Další tři vzorky měly stejné složení iniciátorů, ale obsahovaly pojivo DVE3. Z důvodu okamžité reakce a vytvrzení se nepodařilo připravit vzorky v kombinaci pojiva DVE3 a iniciátorů Sylanto 7MS a Sylanto 7MP.

Z plánovaných 6 vzorků se tedy podařilo připravit 4 vzorky. Pro ty byla připravena druhá a třetí varianta vzorků s přísádkou kationtového inhibitoru EPD. Procentuální zastoupení jednotlivých složek všech 12 připravených vzorků jsou uvedené v tabulce 3–5.

Tabulka 2: Složení radikálově polymerujících vzorků z 1. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Rozdíl %
R1	POEA	95,00	94,99	0,01
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,01	0,01
R2	TMP3EOTA	95,00	94,95	0,05
	D1173	3,00	3,05	0,05
	I819	2,00	2,00	0,00
R1I1	POEA	94,50	94,48	0,02
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,01	0,01
	GENORAD 22	0,50	0,50	0,00
R2I1	TMP3EOTA	94,50	94,48	0,02
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,01	0,01
	GENORAD 22	0,50	0,50	0,00
R1I2	POEA	94,00	93,97	0,03
	D1173	3,00	3,02	0,02
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	1,00	1,02	0,02
R2I2	TMP3EOTA	94,00	93,98	0,02
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	1,00	1,00	0,00

Tabulka 3: Složení kationtově polymerujících vzorků bez inhibitoru z 1. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Rozdíl %
K1	S221	98,00	98,00	0,00
	SYLANTO 7MS	2,00	2,00	0,00
K2	S221	98,00	98,00	0,00
	SYLANTO 7MP	2,00	2,00	0,00
K3	S221	97,33	97,33	0,00
	I250	2,67	2,67	0,00
K6	DVE3	97,33	97,34	0,01
	I250	2,67	2,66	0,01

Tabulka 4: Složení kationtově polymerujících vzorků s přidavkem inhibitoru z 1. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm.%	Rozdíl %
K1I1	S221	97,80	97,79	0,01
	SYLANTO 7MS	2,00	2,01	0,01
	EPD	0,20	0,20	0,00
K2I1	S221	97,80	97,79	0,01
	SYLANTO 7MP	2,00	2,00	0,00
	EPD	0,20	0,20	0,00
K3I1	S221	97,13	97,07	0,06
	I250	2,67	2,72	0,05
	EPD	0,20	0,21	0,01
KI61	DVE3	97,13	97,12	0,01
	I250	2,67	2,67	0,00
	EPD	0,20	0,21	0,01

Tabulka 5: Složení kationtově polymerujících vzorků s vyšším přidavkem inhibitoru z 1. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm.%	Rozdíl %
K1I2	S221	97,50	97,47	0,03
	SYLANTO 7MS	2,00	2,03	0,03
	EPD	0,50	0,50	0,00
K2I2	S221	97,50	97,49	0,01
	SYLANTO 7MP	2,00	2,01	0,01
	EPD	0,50	0,50	0,00
K3I2	S221	96,83	96,83	0,00
	I250	2,67	2,67	0,00
	EPD	0,50	0,50	0,00
KI62	DVE3	96,83	96,82	0,01
	I250	2,67	2,67	0,00
	EPD	0,50	0,50	0,00

2.4.1.3 HYBRIDNĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

Hybridně polymerujících vzorků bylo plánováno připravit 6. Každý vzorek obsahoval vždy obě radikálová pojiva POEA, TMP3EOTA a oba radikálové iniciátory D1173, I819. Tři vzorky obsahovaly kombinaci kationtového pojiva S221 s kationtovými iniciátory, kdy byl pro jeden vzorek z dané trojice použit kationtový iniciátor Sylanto 7MS, pro druhý vzorek kationtový iniciátor Sylanto 7MP a pro třetí vzorek kationtový iniciátor I250. Další 3 vzorky měly stejné

složení iniciátoru, ale obsahovaly místo kationtového pojiva S221 pojivo DVE3. Z důvodu okamžité reakce a vytvrzení se nepodařilo připravit vzorky v kombinaci pojiva DVE3 a iniciátorů Sylanto 7MS a Sylanto 7MP.

Z plánovaných 6 vzorků se tedy podařilo připravit 4 vzorky. Pro ty byla připravena druhá a třetí varianta vzorků s přidavkem kationtového inhibitoru EPD i radikálového inhibitoru GENORAD 22. Procentuální zastoupení jednotlivých složek všech 12 připravených vzorků jsou uvedené v tabulce 6–8.

Tabulka 6: Složení hybridně polymerujících vzorků bez inhibitorů z 1. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Rozdíl %
SK1R	S221	46,50	46,47	0,03
	SYLANTO 7MS	2,00	2,00	0,00
	POEA	31,16	31,14	0,02
	TMP3EOTA	15,35	15,39	0,04
	D1173	3,00	3,00	0,00
	I819	2,00	2,00	0,00
SK2R	S221	46,50	46,45	0,05
	SYLANTO 7MP	2,00	2,01	0,01
	POEA	31,16	31,12	0,04
	TMP3EOTA	15,35	15,38	0,03
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,03	0,03
SK3R	S221	46,17	46,13	0,03
	I250	2,67	2,65	0,01
	POEA	30,93	30,91	0,02
	TMP3EOTA	15,24	15,28	0,04
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,02	0,02
DK3R	DVE3	46,17	46,19	0,03
	I250	2,67	2,67	0,00
	POEA	21,24	21,23	0,01
	TMP3EOTA	24,93	24,91	0,02
	D1173	3,00	3,00	0,00
	I819	2,00	2,00	0,00

Tabulka 7: Složení hybridně polymerujících vzorků s přidávkem inhibitoru z 1. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm.%	Rozdíl %
SK1RI1	S221	46,15	46,10	0,05
	SYLANTO 7MS	2,00	2,01	0,01
	EPD	0,20	0,20	0,00
	POEA	30,92	30,89	0,03
	TMP3EOTA	15,23	15,26	0,03
	D1173	3,00	3,02	0,02
	I819	2,00	2,01	0,01
	GENORAD 22	0,50	0,51	0,01
SK2RI1	S221	46,15	46,12	0,03
	SYLANTO 7MP	2,00	2,00	0,00
	EPD	0,20	0,20	0,00
	POEA	30,92	30,90	0,02
	TMP3EOTA	15,23	15,27	0,04
	D1173	3,00	3,00	0,00
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	0,50	0,50	0,00
SK3RI1	S221	45,82	45,77	0,04
	I250	2,67	2,67	0,00
	EPD	0,20	0,21	0,01
	POEA	30,70	30,67	0,03
	TMP3EOTA	15,12	15,16	0,04
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	0,50	0,51	0,01
DK3RI1	DVE3	45,82	45,80	0,02
	I250	2,67	2,65	0,01
	EPD	0,20	0,22	0,02
	POEA	21,08	21,07	0,00
	TMP3EOTA	24,74	24,73	0,01
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,02	0,02
	GENORAD 22	0,50	0,50	0,00

Tabulka 8: Složení hybridně polymerujících vzorků s vyšším přídatkem inhibitoru z 1. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm.%	Rozdíl %
SK1RI2	S221	45,75	45,69	0,06
	SYLANTO 7MS	2,00	2,01	0,01
	EPD	0,50	0,50	0,00
	POEA	30,65	30,61	0,04
	TMP3EOTA	15,10	15,13	0,03
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,04	0,04
	GENORAD 22	1,00	1,01	0,01
SK2RI2	S221	45,75	45,73	0,02
	SYLANTO 7MP	2,00	1,99	0,01
	EPD	0,50	0,50	0,00
	POEA	30,65	30,64	0,01
	TMP3EOTA	15,10	15,14	0,04
	D1173	3,00	3,00	0,00
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	1,00	1,00	0,00
SK3RI2	S221	45,42	45,36	0,06
	I250	2,67	2,67	0,00
	EPD	0,50	0,51	0,01
	POEA	30,43	30,39	0,04
	TMP3EOTA	14,99	15,02	0,03
	D1173	3,00	3,00	0,00
	I819	2,00	2,04	0,04
	GENORAD 22	1,00	1,00	0,00
DK3RI2	DVE3	45,42	45,41	0,01
	I250	2,67	2,65	0,02
	EPD	0,50	0,50	0,00
	POEA	20,89	20,89	0,00
	TMP3EOTA	24,53	24,53	0,00
	D1173	3,00	3,00	0,00
	I819	2,00	2,02	0,02
	GENORAD 22	1,00	1,01	0,01

2.4.2 2. ČÁST EXPERIMENTU

Pro opakované měření v 2. části experimentu bylo vybráno 5 vzorků. Rozhodujícími parametry pro výběr byly následující fakta: zastoupení vzorků každého typu polymerace,

dosazení různorodého složení pojiv a iniciátorů, předběžné výsledky stability při tepelném namáhání v 1. části experimentu.

Za kationtovou polymeraci byl vybrán vzorek K3 a za radikálovou polymeraci vzorek R2. Z hybridně polymerujících vzorků byly vybrány 3 vzorky. Vzorek SK1R obsahující kationtové pojivo S221 a iniciátor Sylanto 7MS, vzorek SK3R obsahující také kationtové pojivo S221, ale iniciátor I250, a nakonec vzorek DK3R obsahující kationtové pojivo DVE3 a iniciátor I250.

Z důvodu úspory výchozích látek byly vzorky připraveny v menším množství – hmotnost cca 20 g. Procentuální zastoupení jednotlivých složek všech 5 vzorků jsou uvedené v tabulce 9.

Tabulka 9: Složení jednotlivých vzorků z 2. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Rozdíl %
2K3	S221	97,33	97,35	0,01
	I250	2,67	2,65	0,01
2R2	TMPEOTA	95,00	94,93	0,07
	D1173	3,00	3,03	0,03
	I819	2,00	2,04	0,04
2SK1R	S221	46,50	46,45	0,05
	SYLANTO 7MS	2,00	2,01	0,01
	POEA	31,16	31,12	0,03
	TMPEOTA	15,35	15,38	0,03
	D1173	3,00	3,03	0,03
	I819	2,00	2,01	0,01
2SK3R	S221	46,17	46,16	0,11
	I250	2,67	2,53	0,00
	POEA	30,93	30,90	0,04
	TMPEOTA	15,24	15,39	0,15
	D1173	3,00	3,02	0,02
	I819	2,00	2,01	0,01
2DK3R	DVE3	46,17	46,18	0,01
	I250	2,67	2,67	0,01
	POEA	21,24	21,20	0,04
	TMPEOTA	24,93	24,95	0,02
	D1173	3,00	2,99	0,01
	I819	2,00	2,01	0,01

2.4.3 3. ČÁST EXPERIMENTU

Ve 3. části probíhalo měření tokových křivek na opraveném rotačním viskozimetru. Byly namíchány sady vzorků, které vydržely všech 6 tepelných namáhání, aby se mohla proměřit jejich viskozita před tepelným namáháním. Ze 3 trojic stabilních vzorků bylo rozhodnuto připravit znovu 3 vzorky s nižším přídatkem inhibitoru. Tedy vzorek R1I1, R2I1 a SK3RI1. Důvodem pro jejich výběr je podobnost jejich složení se složením reálných tiskových inkoustů pro UV záření vytvrzovaný tisk. Procentuální zastoupení jednotlivých složek všech 5 vzorků jsou uvedené v tabulce 10.

Tabulka 10: Složení jednotlivých vzorků 3. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm.%	Rozdíl %
3R1I1	POEA	94,50	94,48	0,02
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	0,50	0,50	0,00
3R2I1	TMPEOTA	94,50	94,49	0,01
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	0,50	0,49	0,01
3SK3RI1	S221	45,82	45,76	0,06
	I250	2,67	2,67	0,00
	EPD	0,20	0,20	0,00
	POEA	30,70	30,71	0,01
	TMPEOTA	15,12	15,12	0,01
	D1173	3,00	3,03	0,03
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	0,50	0,51	0,01

2.4.4 4. ČÁST EXPERIMENTU

Pro 4. část experimentu byl na základě výsledků z předchozích částí experimentu vybrán vzorek SK3RI1. U tohoto vzorku došlo ke změně složení, a to k záměně kationtového inhibitoru EPD za kationtový inhibitor TEA a snížení množství inhibitorů ve směsi jak kationtového, tak radikálového. Ve výsledku byl tedy připraven hybridně polymerující vzorek s inhibitorem TEA a k účelu vzájemného porovnání také hybridně polymerující vzorek

s inhibitorem EPD. Za účelem zjištění účinnosti inhibitoru TEA, byl dále znovu připraven kationtově polymerující vzorek K3 se sníženým množstvím inhibitoru EPD a jeho modifikovaná varianta s inhibitorem TEA. Procentuální zastoupení jednotlivých složek všech 4 vzorků jsou uvedené v tabulce 11.

Tabulka 11: Složení jednotlivých vzorků 4. části experimentu

Vzorek	Složka	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Rozdíl %
4K3E	S221	97,23	97,24	0,01
	I250	2,67	2,66	0,01
	EPD	0,10	0,10	0,00
4K3T	S221	97,23	97,23	0,00
	I250	2,67	2,66	0,01
	TEA	0,10	0,11	0,01
4SK3RGE	S221	46,02	46,10	0,08
	I250	2,67	2,62	0,05
	EPD	0,10	0,10	0,00
	POEA	30,83	30,80	0,03
	TMPEOTA	15,19	15,16	0,02
	D1173	3,00	3,01	0,01
	I819	2,00	1,99	0,01
	GENORAD 22	0,20	0,22	0,02
4SK3RGT	S221	46,02	46,00	0,01
	I250	2,67	2,67	0,00
	TEA	0,10	0,11	0,01
	POEA	30,83	30,84	0,01
	TMPEOTA	15,19	15,19	0,01
	D1173	3,00	2,99	0,01
	I819	2,00	2,00	0,00
	GENORAD 22	0,20	0,20	0,00

2.5 METODY MĚŘENÍ

Připravené vzorky byly skladovány v uzavíratelných lahvičkách zabalených do hliníkové fólie, aby nedošlo k nechtěnému osvitů vzorků při skladování, nebo při tepelném namáhání v sušárně. Pro uschovávání a přenos vzorků byla pomocí řezacího plotteru Mimaki Cutter CFL 605 RT vytvořena krabička vybraná z katalogů v programu Artios Cad. Povrch krabičky byl polepen fólií potištěnou na tiskovém zařízení HP Latex 335. Manipulace a měření vzorků probíhala vždy v temné místnosti pod červeným světlem.

2.5.1 DLOUHODOBÉ A TEPELNÉ NAMÁHÁNÍ

Pro 1. část experimentu byla u vzorků, z důvodu časové náročnosti přípravy všech vzorků, sledována taky stabilita při skladování po dobu 25–35 dnů při laboratorní teplotě. Časovému období mezi 25. a 35. dnem – intervalu deseti dnů – náleželo měření vzorků na Ubbelohdeho viskozimetru před tepelným namáháním.

Vzorky byly dále tepelně namáhané v horkovzdušné sušárně Memmert UNE 400 při teplotě 60 °C. První test trval 6 hodin. Poté byly vzorky z pece vytaženy, samovolně vychladly a následovala vizuální kontrola jejich případné změny. Vzorky, u kterých nedošlo v procesu k předčasnému vytvrzení, byly proměřeny na Ubbelohdeho viskozimetru. Stejný postup byl aplikován také u tepelného namáhání v časové řadě 12, 24, 48, 96 a 192 hodin.

Po namíchání všech 5 vzorků pro 2. část experimentu byla změřena jejich viskozita. Dále byly tyto vzorky tepelně namáhané a měřené stejným způsobem jako v 1. části experimentu.

U vzorků v 3. části experimentu nebylo tepelné namáhání provedeno.

Vzorky 4. části experimentu byly po namíchání proměřeny na rotačním viskozimetru, poté probíhal cyklus tepelného namáhání jako v 1. části experimentu. Po procesu tepelného namáhání byly vždy naměřeny tokové křivky na rotačním viskozimetru.

2.5.2 MĚŘENÍ VISKOZITY A TOKOVÉHO CHOVÁNÍ VZORKŮ

Měření vzorků probíhalo při teplotě 40 °C (předpokládaná teplota v tiskové hlavě [2]). Z důvodu poruchy rotačního viskozimetru bylo měření viskozity během tepelného namáhání prováděno na průtokovém Ubbelohdeho viskozimetru. Po opravě rotačního viskozimetru byly změřeny tokové křivky vzorků po celkovém tepelném namáhání z 1. a 2. části experimentu. Dále byly proměřeny tokové křivky vzorků z 3. části experimentu bez tepelného namáhání a tokové křivky vzorků ze 4. části experimentu během tepelného namáhání.

2.5.2.1 MĚŘENÍ NA UBBELOHDEHO VISKOZIMETRU

K měření viskozity vzorků byl použit *Ubbelohdeho viskozimetr* (viz kap. 1.2.3). Měření bylo prováděno relativním způsobem, kdy se porovnává naměřený čas průtoku vzorku viskozimetrem s časem průtoku referenční kapaliny o známé viskozitě podle vztahu vycházejícího z rovnice 1.8:

$$\eta = \frac{t}{t_0} \cdot \eta_0 \quad (1.14)$$

kde η je dynamická viskozita vzorku, η_0 viskozita referenční kapaliny, t čas výtoku vzorku, t_0 čas výtoku referenční kapaliny.

Pro měření viskozity méně viskózních vzorků byl použit viskozimetr s průměrem kapiláry 1,48 mm. Z důvodu jeho rozbití při měření byl dále pro tyto vzorky použit viskozimetr s průměrem kapiláry 1,13 mm. Více viskózní vzorky byly pak proměřeny na viskozimetru s průměrem kapiláry 2 mm. Použité referenční kapaliny o známé viskozitě a jejich změřené průměrné doby průtoku viskozimetrem lze vidět v tabulce 12.

Tabulka 12: Použité referenční kapaliny o známé viskozitě a jejich změřené průměrné doby průtoku viskozimetrem

Referenční kapalina	Kapilára \varnothing [mm]	η [mPa·s]	t [m:s,ms]
POEA	1,13	4,6	01:21,11
TMPEOTA	1,48	26,14	01:26,85
PE9105	2	95,074	00:46,23

Měření probíhalo v temperační lázni, kde byl vzorek zahříván na teplotu 40 °C po dobu 10 minut. Následně byla provedena minimálně 3 měření průtoku vzorku viskozimetrem, změřené časy průtoku byly zaznamenány a následně průměrovány.

Vzorky byly měřené vždy po třech, poté byl viskozimetr důkladně vyčištěn. Trojice zmíněných vzorků byla sada se stejným složením, která se však lišila přidavkem inhibitoru. Jednalo se tedy o sadu všech třech variant vzorku – bez inhibitoru, s inhibitorem a s největším přidavkem inhibitoru. Vzhledem k podobnému složení vzorku v dané trojici nemohlo dojít k vzájemnému ovlivnění, tudíž čištění nebylo nezbytně nutné. Po proměření celé trojice byl viskozimetr důkladně propláchnut a vyčištěn a následovalo měření další trojice vzorků.

Vzorky byly proměřeny před prvním tepelným namáháním, a poté vždy po jednotlivých cyklech tepelného namáhání. Z naměřených průměrných časů byla poté pomocí rovnice 1.14 vypočítána viskozita jednotlivých vzorků.

2.5.2.2 MĚŘENÍ TOKOVÝCH KŘIVEK NA ROTAČNÍM VISKOZIMETRU

Tokové křivky byly naměřeny rotačním viskozimetrem Haake RotoVisco 1 s měřicím nástavcem geometrie válec–válec DG43-TI (princip popsán v kap. 1.2.3). Do přístroje bylo vždy dávkováno cca 15 ml vzorku. Program měření byl v rozsahu smykových rychlostí od 100 do 3000 s⁻¹, s krokem po 100 s⁻¹, při teplotě 40 °C. Časový interval jednoho kroku trval 10 s, během něj došlo několikrát ke změření smykového napětí vzorku při dané smykové rychlosti.

Naměřené hodnoty byly zprůměrovány. Dalším krokem v programu pak bylo zvýšení smykové rychlosti. Po ukončení procesu měření byl vzorek zpátky přelit do lahvičky a měřicí válce byly důkladně vyčištěny pro účel následovného měření.

Naměřené data byla pak zpracovány na základě diplomové práce Miroslava Tejkla [2], kde byly viskozitní křivky proloženy sigmoidální křivkou funkce lognormálního rozložení v kumulativním tvaru, kterou lze popsat rovnicí:

$$y = A_1 + \left((A_2 - A_1) \cdot \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erfc} \frac{-\ln\left(\frac{x}{\mu}\right)}{\sqrt{2 \cdot \sigma^2}} \right) \quad (1.15)$$

kde y a x jsou závislá a nezávislá proměnná, A_1 a A_2 jsou dolní a horní asymptota, μ je parametr pro polohu inflexního bodu na ose x , σ je strmota křivky v inflexním bodě a erfc je doplňková chybová funkce. V našem případě při použití tohoto matematického modelu na viskozitní křivky je x smyková rychlost $\dot{\gamma}$ [s^{-1}], závislou proměnnou je dynamická viskozita η [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] a horní asymptota A_2 odpovídá horní limitní viskozitě při nekonečně vysokých smykových rychlostech η_∞ [$\text{mPa}\cdot\text{s}$].

Pro hodnocení byla vybrána hodnota horní limitní viskozity, protože její hodnota je odhadem viskozity za podmínek, které v tiskové hlavě nastávají při vystřelování kapek z tiskových trysek [2]. Pro aplikaci tohoto modelu bylo zjištěno, že hodnota horní limitní viskozity se dá vyhodnotit zprůměrováním maximálních ustálených horních hodnot viskozity tokové křivky. V této práci je tak použito toto zjednodušení zprůměrováním horních viskozit η_h [$\text{mPa}\cdot\text{s}$], protože se svojí přesností od matematického modelu lognormálního rozložení v kumulativním tvaru příliš neliší.

2.6 VÝSLEDKY A DISKUZE

2.6.1 DLOUHODOBÁ STABILITA

Po přípravě všech 30 vzorků z 1. části experimentu byla sledována jejich stabilita při skladování bez tepelného namáhání. Ta byla sledována po dobu 25–35 dní. Tento rozptyl byl způsoben množstvím vzorků a časové náročnosti jejich přípravy. Během této doby došlo ke zgelovatění u 9 vzorků kationtové polymerace, které proto byly vyřazeny z dalšího zkoumání. Nejdříve došlo ke zgelovatění vzorku K6 (kombinace pojiva DVE3 a iniciátoru I250) a jeho variant K6I1 a K6I2 s přidávkem inhibitoru a to po 15 dnech po jejich přípravě. Po 16 dnech

od namíchání došlo ke zgelovatění vzorku K1 (kombinace pojiva S221 a iniciátor Sylanto 7MS). U variant vzorku K1 s přídavkem inhibitoru, vzorky K1I1 a K1I2, došlo vlivem inhibitoru ke zgelovatění až 24 dní po namíchání. Vzorek K3 (Kombinace pojiva S221 a iniciátor I250) a jeho varianty K3I1 a K3I2 s přídavkem inhibitoru zgelovatěly současně 31 dní po jejich přípravě. U zbylých 21 vzorků byla změřena viskozita a dále bylo provedeno 1. tepelné namáhání po dobu 6 hodin.

Po vychladnutí bylo zjištěno, že došlo ke zgelovatění 5 vzorků hybridní polymerace. A to vzorku SK1R (obsahující kationtové pojivo S221 a iniciátor Sylanto 7MS) a jeho varianty SK1RI1 a SK1RI2 s přídavkem inhibitoru. Dále to byl vzorek DK3R (obsahující kationtové pojivo DVE3 a iniciátor I250) a jeho varianta DK3RI2 s vyšším přídavkem inhibitoru. Při kontrole po 7 dnech od tepelného namáhání, došlo ke zgelovatění varianty DK3RI1 vzorku DK3R a také vzorku SK2R (obsahující kationtové pojivo S221 a iniciátor Sylanto 7MP). U zbylých 14 vzorků byla proměřena viskozita a následující den bylo provedeno 2. tepelné namáhání po dobu 12 hodin.

Po 2. tepelném namáhání byly zgelovatěné varianty SK2RI1 a SK2RI2 vzorku SK2RI. U zbývajících 12 vzorků bylo provedeno měření viskozity a 2 dny po 2. tepelném namáhání bylo provedeno 3. tepelné namáhání o délce 24 hodin.

Po 3. tepelném namáhání došlo ke zgelovatění kationtově polymerujícího vzorku K3 (obsahující pojivo S221 a iniciátor I250), u zbylých 11 vzorků byla zjištěna jejich viskozita a po 6 dnech od 3. tepelného namáhání bylo provedeno 4. tepelné namáhání o délce 48 hodin.

Po 4. tepelném namáhání nedošlo ke zgelovatění žádného vzorku, a tak byly proměřeny viskozity všech 11 vzorků a po 9 dnech bylo provedeno 5. tepelné namáhání po dobu 96 hodin.

Po 7 dnech od skončení 5. tepelného namáhání došlo ke zgelovatění variant s přídavky inhibitoru K3I1 a K3I2 kationtového vzorku K3. U zbylých 9 vzorků byla změřena jejich viskozita a bylo provedeno poslední 6. tepelné namáhání po dobu 192 hodin.

Po 6. tepelném namáhání již k žádnému zgelovatění vzorků nedošlo. Celkově tepelné namáhání vydrželo 9 nejvíce stabilních vzorků. 2 radikálově polymerující vzorky, vzorek R1 (obsahující pojivo POEA a směs iniciátorů D1173 a I819) a jeho varianty s přídavkem inhibitoru R2I1 a R2I2, a také vzorek R2 (obsahující pojivo TMP3EOTA a směs iniciátorů D1173 a I819) a jeho varianty s přídavkem inhibitoru R2I1 a R2I2. Dále také vzorek hybridní polymerace SK3R (obsahující kationtové pojivo S221 a kationtový iniciátor I250) a jeho varianty s přídavkem inhibitoru SK3RI1 a SK3RI2. Pro lepší přehled můžeme vidět stabilitu vzorků z 1. části experimentu v grafu 1.

Ve 2. části experimentu nebyla sledována stabilita vzorků při skladování, a tak byla u všech 5 vzorků změřena viskozita a tepelné namáhání u nich bylo provedeno stejně jako v 1. části experimentu.

Po 1. tepelném namáhání došlo ke zgelovatění vzorku 2DK3R, u zbylých 4 vzorků byla změřena viskozita a bylo provedeno 2. tepelné namáhání.

Po 2. tepelném namáhání zgelovatěly 2 vzorky. Konkrétně pak kationtový vzorek 2K3 a hybridní vzorek SK1R. Zbylé dva vzorky, radikálově polymerující vzorek 2R2 a hybridně polymerující vzorek 2SK3R, byly stejně jako v 1. části experimentu stabilní i po 6. tepelném namáhání. Pro lepší přehled je stabilita vzorků z 2. části experimentu během tepelného namáhání vyobrazena v grafu 2.

Taktéž u vzorků 4. části experimentu nebyla sledována dlouhodobá stabilita při skladování. U všech vzorků však byly změřeny tokové křivky a provedeno tepelné namáhání stejně jako v 1. části experimentu.

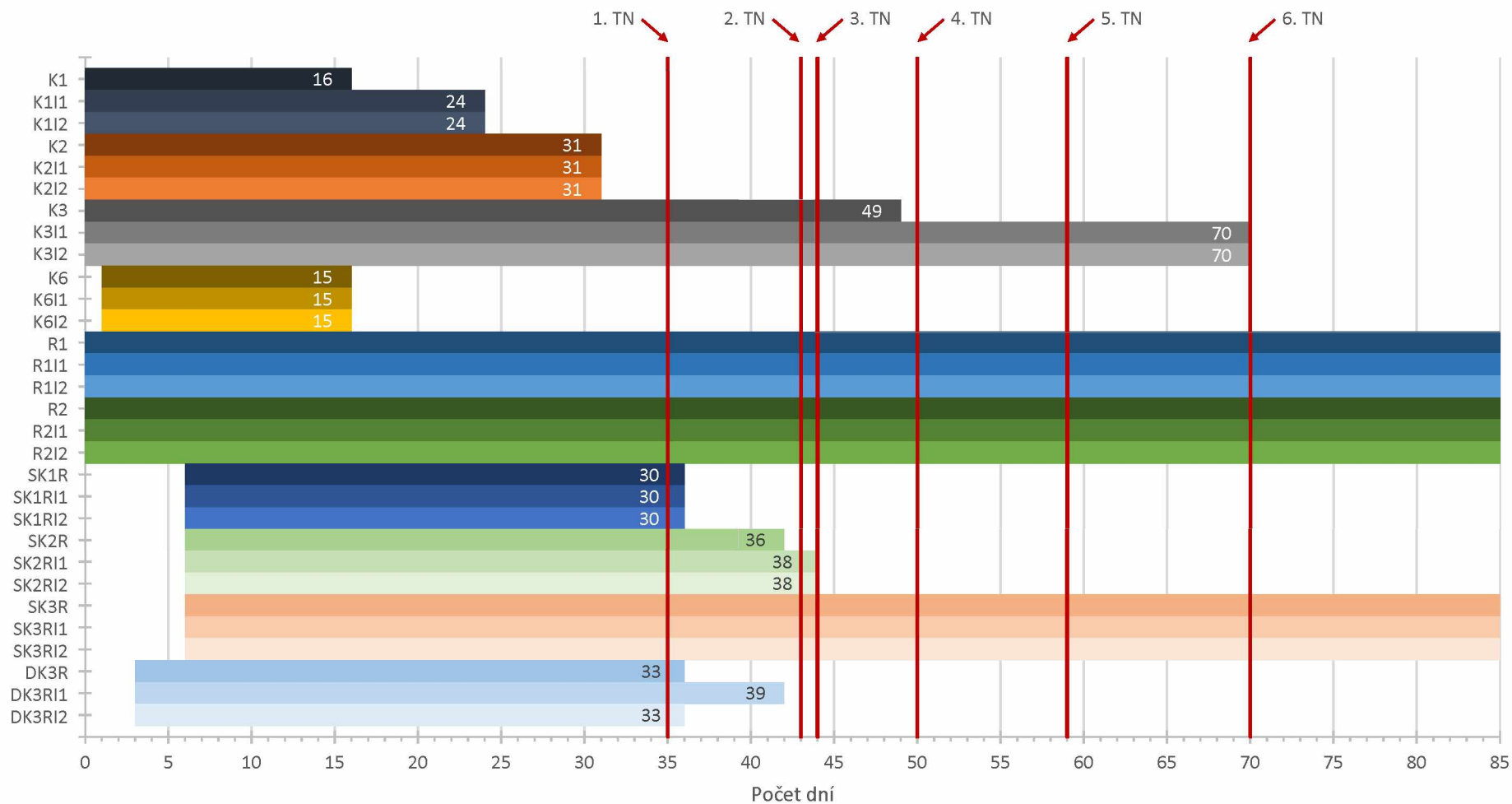
Ke zgelovatění došlo nejdříve u kationtového vzorku 4K3E, a to po 5. tepelném namáhání. Dále také zgelovatěl kationtový vzorek 4K3T, konkrétně po 6. tepelném namáhání. Hybridně polymerující vzorky 4SK3RGE a 4SK3RGT vydržely všech 6 tepelných namáhání. Pro lepší přehled je stabilita vzorků ze 4. části experimentu během tepelného namáhání vynesena do grafu 3.

2.6.2 MĚŘENÍ VISKOZITY

2.6.2.1 KATIONTOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

U připravených kationtově polymerujících vzorků dochází ke zgelovatění již jen při skladování při laboratorní teplotě. Měření viskozity a tepelné namáhání bylo možné pouze u nejstabilnějšího vzorku K3 a jeho variant s přidavkem inhibitoru K3I1 a K3I2. Jak je patrné z dat uvedených v tabulce 13 a grafu 4 došlo u vzorku K3 ke zgelovatění po 3. tepelném namáhání, kdy po 1. tepelném namáhání dochází k většímu než dvojnásobnému nárůstu viskozity z 12,6 mPa·s na 28,54 mPa·s a po 2. tepelném namáhání k dalšímu, skoro dvojnásobnému, nárůstu hodnoty viskozity na 52,06 mPa·s.

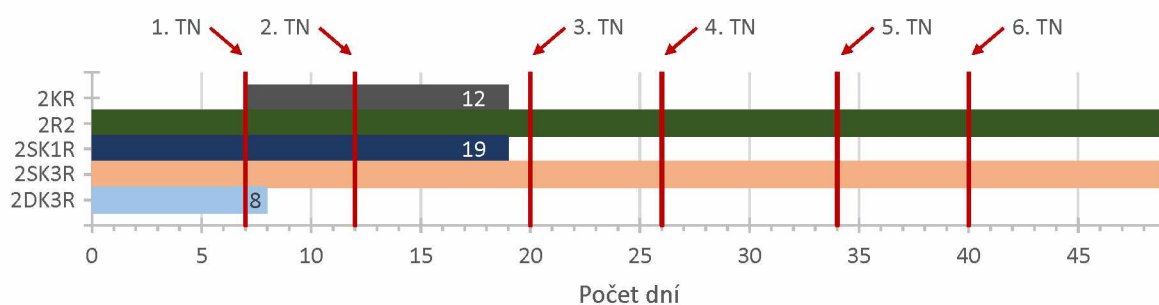
U variant vzorku K3 s přidavkem inhibitoru K3I1 a K3I2 je vidět, že přidaný inhibitor zvýšil stabilitu vzorků, kdy i po 3. tepelném namáhání hodnota viskozity nepřesáhla hodnotu 20 mPa·s, tedy by byly stále vhodné pro tisk inkjetovým tiskem ([38]). Nicméně po 4. tepelném namáhání dochází k prudkému nárůstu viskozity, kdy varianta s vyšším přidavkem



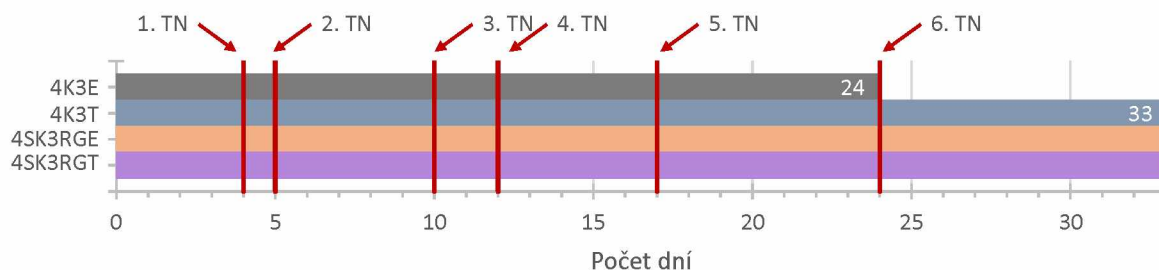
Graf 1: Diagram znázorňující stabilitu vzorků 1. části experimentu v průběhu skladování a TN 1–6 po dobu 6, 12, 24, 48, 96 a 192 hodin. V diagramu je u jednotlivých vzorků číselně označeno po kolika dnech došlo od jeho přípravy k zaznamenání jeho zgelovatění.

inhibitoru K3I2 měla po 4. tepelném namáhání přibližně dvakrát větší hodnotu viskozity 50,67 mPa·s viskozity 50,67 mPa·s než varianta s menším přídavkem inhibitoru K3I1, kde byla hodnota viskozity 119,88 mPa·s. Po 5. tepelném namáhání dochází ke zgelovatění i variant s inhibitorem.

Při opakovaném měření vzorků v rámci 2. části experimentu došlo ke zgelovatění vzorku 2K3 již po 2. tepelném namáhání, kdy po 1. tepelném namáhání došlo k prudkému nárůstu viskozity na hodnotu 57,42 mPa·s. Rozdíl ve viskozitě před tepelnými namáháními mezi vzorky K3 (viskozita 12,16 mPa·s) a 2K3 (viskozita 8,25 mPa·s) je způsoben více vlivy, jako je delší doba skladování vzorku K3 nebo použití viskozimetru s průměrem kapiláry 1,13mm u vzorku 2K3 místo rozbitého viskozimetru s kapilárou 1,48 mm použitého pro vzorek K3. Jak ale lze vidět u hodnot vzorků K3I1 a K3I2 před tepelným namáháním a po 1. tepelném namáhání (tabulka 13), je vliv výměny viskozimetru velmi malý a daný rozdíl je spíše způsoben tepelným namáháním vzorků.



Graf 2: Diagram znázorňující stabilitu vzorků 2. části experimentu v průběhu skladování a TN 1–6 po dobu 6, 12, 24, 48, 96 a 192 hodin. V diagramu je u jednotlivých vzorků číselně označeno po kolika dnech došlo od jeho přípravy k zaznamenání jeho zgelovatění.

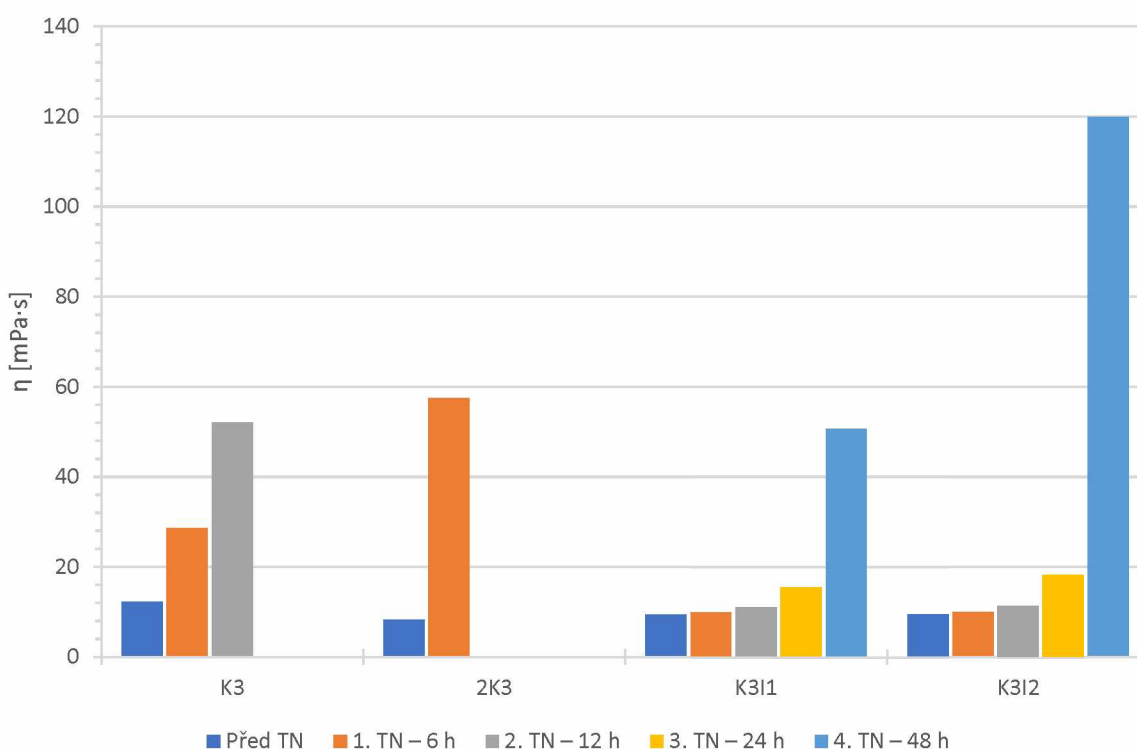


Graf 3: Diagram znázorňující stabilitu vzorků 4. části experimentu v průběhu skladování a TN 1–6 po dobu 6, 12, 24, 48, 96 a 192 hodin. V diagramu je u jednotlivých vzorků číselně označeno po kolika dnech došlo od jeho přípravy k zaznamenání jeho zgelovatění.

Tabulka 13: Naměřené hodnoty viskozit kationtově polymerujících vzorků v jednotlivých fázích TN

Vzorek	Před TN	1. TN	2. TN	3. TN	4. TN	5. TN
η [mPa·s]						
K3	12,16	28,54	52,06	Gel	–	–
2K3	8,25	57,42	Gel	–	–	–
K3I1	9,36	9,89	11,03	15,47	50,67	Gel
K3I2	9,51	9,90	11,42	18,14	119,88	Gel

Průměr kapiláry viskozimetru: □ 1,13 mm □ 1,48 mm □ 2,00 mm



Graf 4: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku K3, jeho variant K3I1 a K3I2 s přidávkou inhibitoru a vzorkem 2K3 z 2. části experimentu

2.6.2.2 RADIKÁLOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

Radikálově polymerující vzorky se ukázaly jako vysoce stabilní vůči tepelnému namáhání. Naměřené hodnoty viskozit jsou shrnuty v tabulce 14 a graficky znázorněny v grafech 5 a 6. Hodnoty viskozit vzorků se výrazně nezměnily ani po 6. tepelném namáhání. U vzorku R1, jeho variant s přidávkou inhibitorů R1I1 a R1I2, a vzorku R2 lze vidět dokonce mírný pokles hodnot viskozity v průběhu tepelného namáhání.

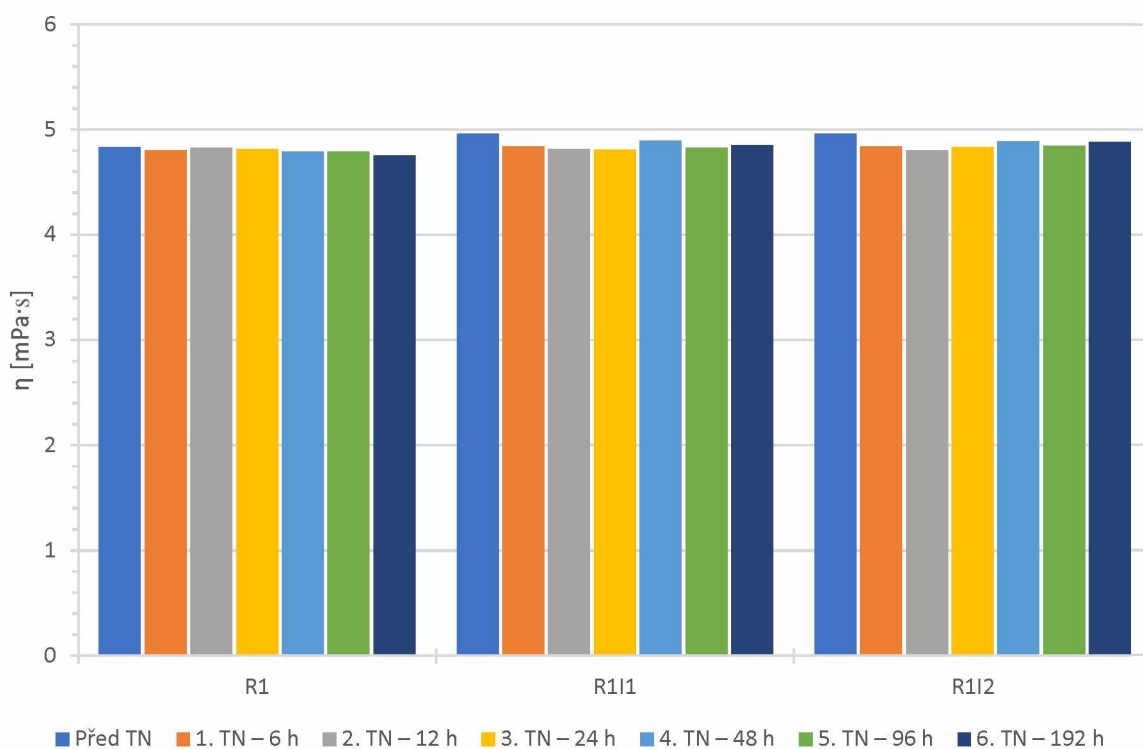
Vyšší viskozita vzorku R2 a jeho variant s přidávkou inhibitoru R2I1 a R2I2 je dána vyšší viskozitou pojiva TMP3EOTA. Rozdíl hodnot viskozity vzorků R2 a jeho variant s přidávkou inhibitoru R2I1 a R2I2 před tepelným namáháním a po tepelném namáhání je způsoben

použitím viskozimetru s průměrem kapiláry 2 mm z důvodu rozbití viskozimetru s kapilárou 1,48 mm. Vliv delšího skladování nebo tepelného namáhání na skokový nárůst viskozity těchto vzorků byl vyloučen přípravou vzorku 2R2 v 2. části experimentu, který měl hodnotu viskozity před tepelným namáháním 30,60 mPa·s a po 1. tepelném namáhání 30,83 mPa·s.

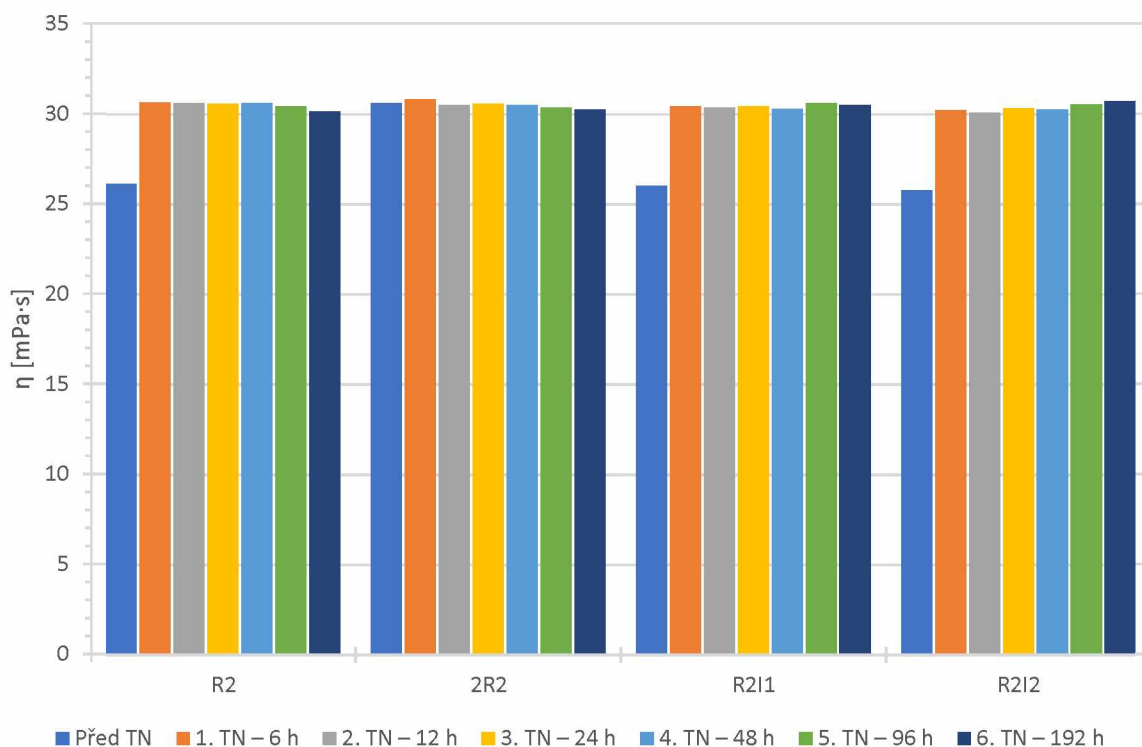
Tabulka 14: Naměřené hodnoty viskozit radikálově polymerujících vzorků v jednotlivých fázích TN

Vzorek	Před TN	1. TN	2. TN	3. TN	4. TN	5. TN	6. TN
η [mPa·s]							
R1	4,83	4,80	4,82	4,81	4,79	4,79	4,75
R1I1	4,96	4,84	4,81	4,80	4,89	4,83	4,85
R1I2	4,96	4,84	4,80	4,83	4,88	4,84	4,88
R2	26,13	30,65	30,59	30,58	30,61	30,43	30,14
2R2	30,60	30,83	30,49	30,58	30,49	30,36	30,26
R2I1	26,02	30,45	30,35	30,44	30,30	30,61	30,52
R2I2	25,78	30,21	30,07	30,31	30,26	30,54	30,72

Průměr kapiláry viskozimetru: □ 1,13 mm □ 1,48 mm □ 2,00 mm



Graf 5: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku R1 a jeho variant R1I1 a R1I2 s přidávkem inhibitoru



Graf 6: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku R2, jeho variant R2I1 a R2I2 s přidavkem inhibitoru a vzorkem 2R2 z 2. části experimentu

2.6.2.3 HYBRIDNĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

Naměřené viskozity hybridně polymerujících vzorků během tepelného namáhání jsou zaznamenány v tabulce 15 a graficky znázorněny v grafech 7 a 8. Vzorek SK1R nevykazuje dobrou stabilitu a dochází k jeho zgelovatění již po 1. tepelném namáhání, a to i v případě jeho variant SK1RI1 a SK1RI2 s přidavky inhibitoru. Porovnáním hodnot viskozity vzorku SK1R 18,09 mPa·s a vzorku 2SK1R 8,33 mPa·s z 2. části experimentu došlo ke zvýšení hodnoty viskozity vzorku SK1R vlivem předchozího skladování.

Vzorek SK2R také zgelovatěl po 1. tepelném namáhání, ale jeho varianty SK2RI1 a SK2RI2 s přidavkem inhibitoru vykazují o trochu lepší stabilitu a došlo k jejich zgelovatění až po 2. tepelném namáhání. Vzorek SK2R má také nižší hodnotu viskozit před tepelným namáháním než vzorek SK1R, což znamená, že je více stabilní při skladování.

Další velice málo stabilní vzorek byl vzorek DK3R a také jeho varianty DK3RI1 a DK3RI2 s přidavkem inhibitoru, kdy došlo k vytvrzení těchto vzorků již po 1. tepelném namáhání.

Nejvíce stabilním vzorkem z hybridně polymerujících vzorků, je vzorek SK3R a jeho varianty s přidavkem inhibitoru SK3RI1 a SK3I2. Vzorky jsou dobře stabilní a po 6. tepelném

namáhání došlo pouze k mírnému nárůstu hodnot viskozity – max cca 4 mPa·s, viz graf 8. U vzorku SK3R a jeho variant lze také v tabulce 15 vidět, že přidavkem inhibitoru do vzorku se zvýšila jeho viskozita. Následným tepelným namáháním je u vzorku SK3RI2 zaznamenán větší nárůst viskozity než u vzorku SK3RI1, nejmenší nárůst viskozity je pak u vzorku SK3R bez přidavku inhibitorů.

Tabulka 15: Naměřené hodnoty viskozity hybridně polymerujících vzorků v jednotlivých fázích TN

Vzorek	Před TN	1. TN	2. TN	3. TN	4. TN	5. TN	6. TN
η [mPa·s]							
SK1R	18,09	Gel	–	–	–	–	–
2SK1R	8,33	86,28	Gel	–	–	–	–
SK1RI1	19,10	Gel	–	–	–	–	–
SK1RI2	16,97	Gel	–	–	–	–	–
SK2R	10,50	Gel	–	–	–	–	–
SK2RI1	10,32	39,30	Gel	–	–	–	–
SK2RI2	10,29	40,52	Gel	–	–	–	–
SK3R	8,51	8,50	8,48	8,51	8,47	8,62	9,26
2SK3R	8,17	8,15	8,19	8,24	8,31	8,49	9,03
SK3RI1	8,70	8,50	8,62	8,97	9,40	9,95	11,13
SK3RI2	8,70	8,52	8,70	9,23	9,58	10,39	12,23
DK3R	5,77	Gel	–	–	–	–	–
2DK3R	4,93	Gel	–	–	–	–	–
DK3RI1	5,12	Gel	–	–	–	–	–
DK3RI2	5,12	Gel	–	–	–	–	–

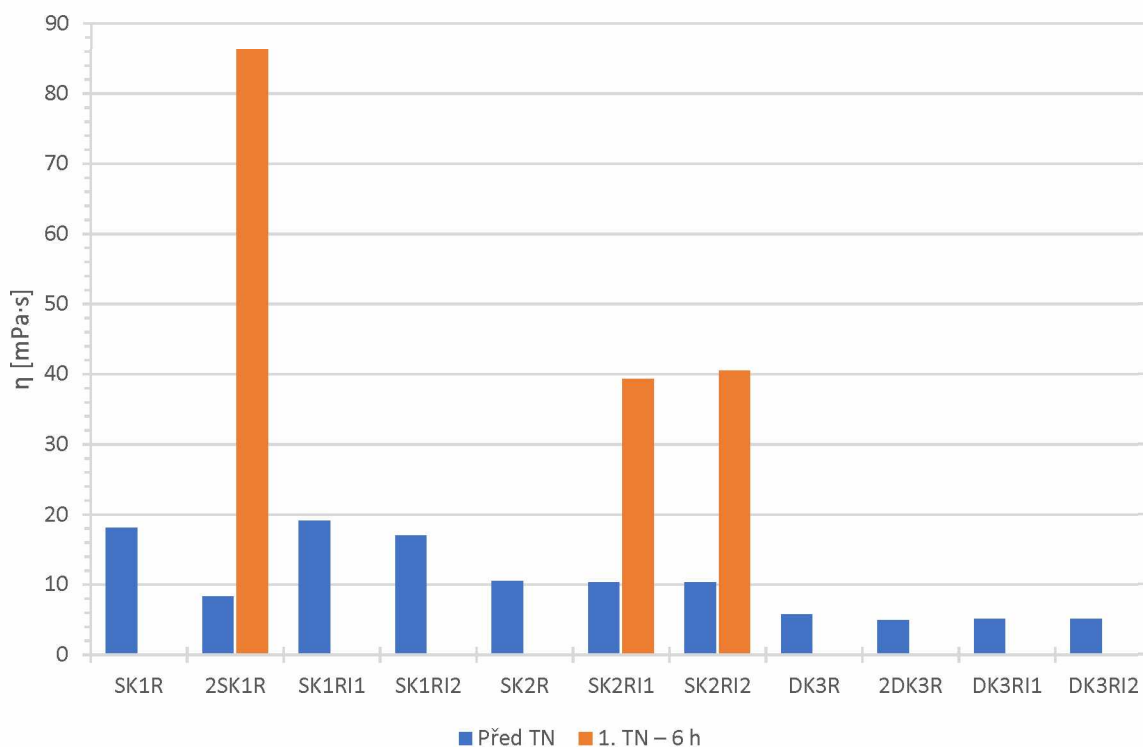
Průměr kapiláry viskozimetru: □ 1,13 mm □ 1,48 mm □ 2,00 mm

2.6.3 TOKOVÉ CHOVÁNÍ VZORKŮ

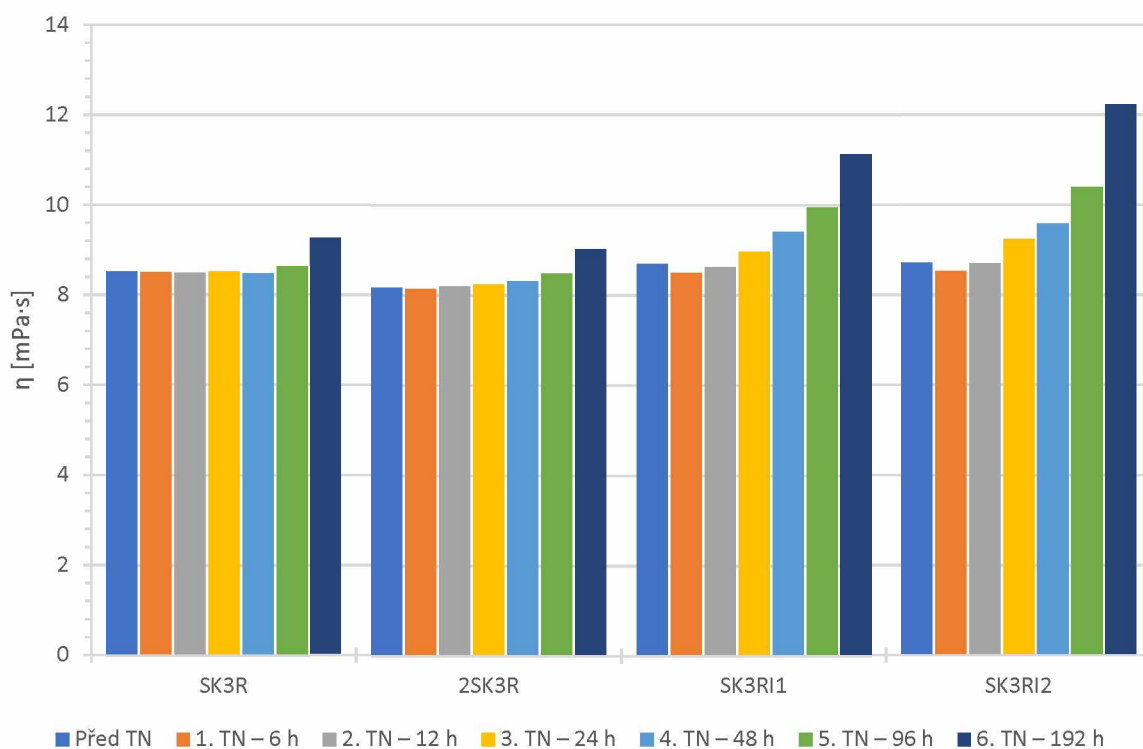
2.6.3.1 KATIONTOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

Z viskozitních křivek (viz graf 9 a graf 10) a z tabulky 16 lze vyčíst, že u vzorku 4K3E dochází k malému nárůstu horní viskozity vzorku z hodnoty 8,88 mPa·s před tepelným namáháním na hodnotu 15,36 mPa·s po 3. tepelném namáhání. Po 4. tepelném namáhání však dochází ke skokovému nárůstu hodnoty horní viskozity na 44,49 mPa·s, kdy už vzorek není vhodný pro inkjetovou technologii a po 5. tepelném namáhání dochází ke zgelovatění vzorku.

U vzorku 4K3T lze vidět, že do 2. tepelného namáhání dochází k nárůstu horní viskozity na hodnotu 9,09 mPa·s. Po 3. tepelném namáhání dochází k mírnému snížení horní viskozity



Graf 7: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorků SK1R, SK2R, DK3R a jejich variant SK1RI1, SK1RI2, SK2RI1, SK2RI2, DK3RI1 a DK3RI2 s přidavkem inhibitorů z 1. části experimentu, a také vzorky 2SK1R a 2DK3R z 2. části experimentu



Graf 8: Srovnání naměřených hodnot viskozit v jednotlivých fázích TN vzorku SK3R, jeho variant SK3RI1 a SK3RI2 s přidavkem inhibitorů a vzorkem 2SK3R z 2. části experimentu

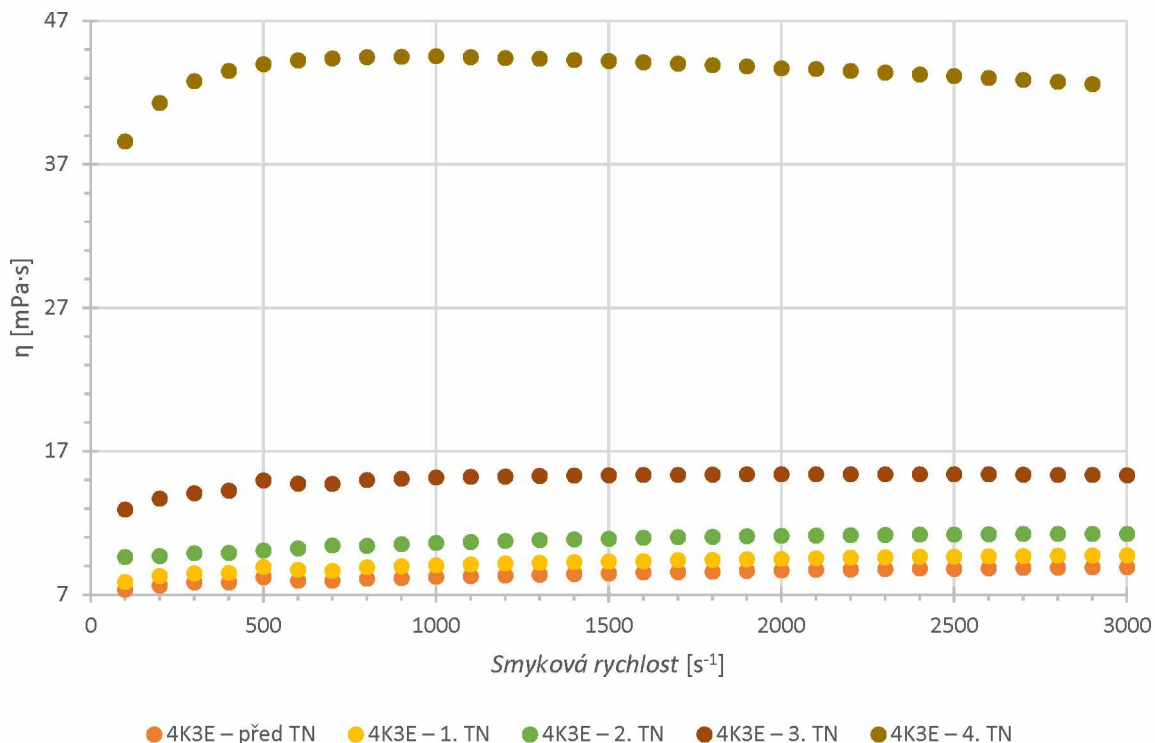
na hodnotu 9,03 mPa·s, viz graf 11. Po 4. tepelném namáhání dojde opět ke zvýšení horní viskozity vzorku na hodnotu 10,56 mPa·s. Po 5. tepelném namáhání však dochází k výraznému zvýšení horní viskozity na hodnotu 29,78 mPa·s a vzorek se tak stává nevhodný pro inkjetovou technologii. Po 6. tepelném namáhání dochází k úplnému zgelovatění vzorku.

Tabulka 16: Změřené horní viskozity vzorků 4K3E a 4K4T ze 4. části experimentu

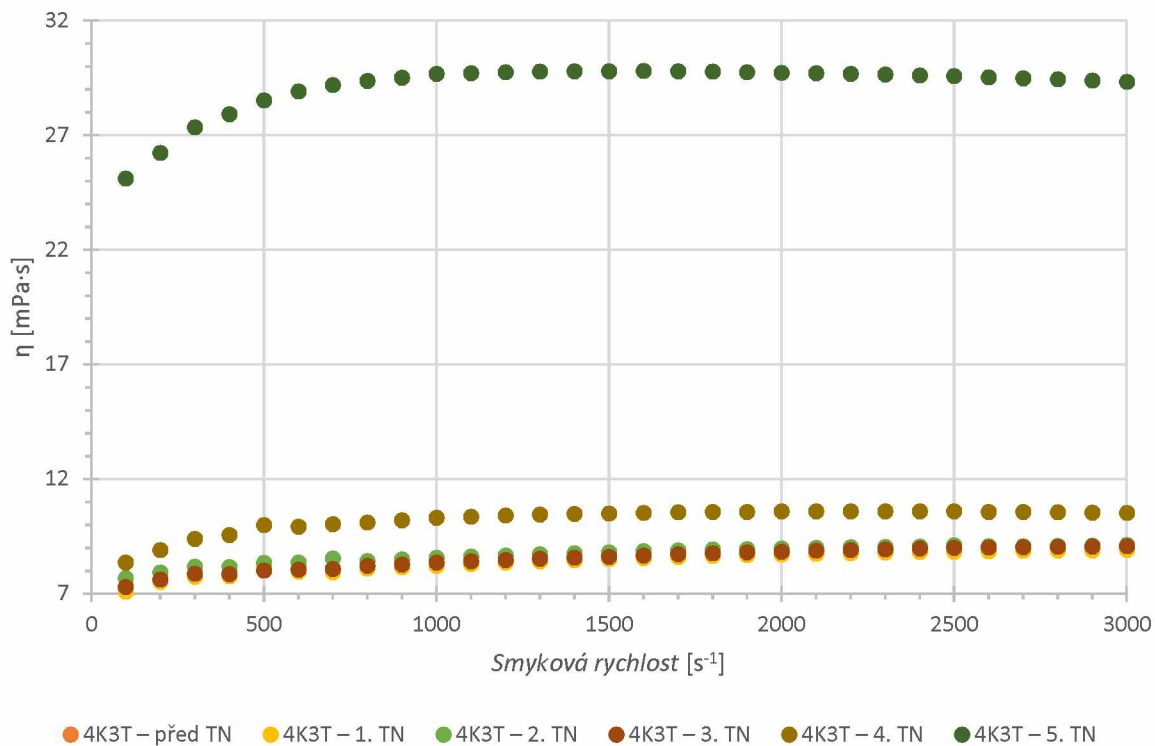
Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]	Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]
4K3E	–	8,88	4K3T	–	8,97
	1	9,71		1	8,88
	2	11,23		2	9,09
	3	15,36		3	9,03
	4	44,49		4	10,56
	5	–		5	29,78

2.6.3.2 RADIKÁLOVĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

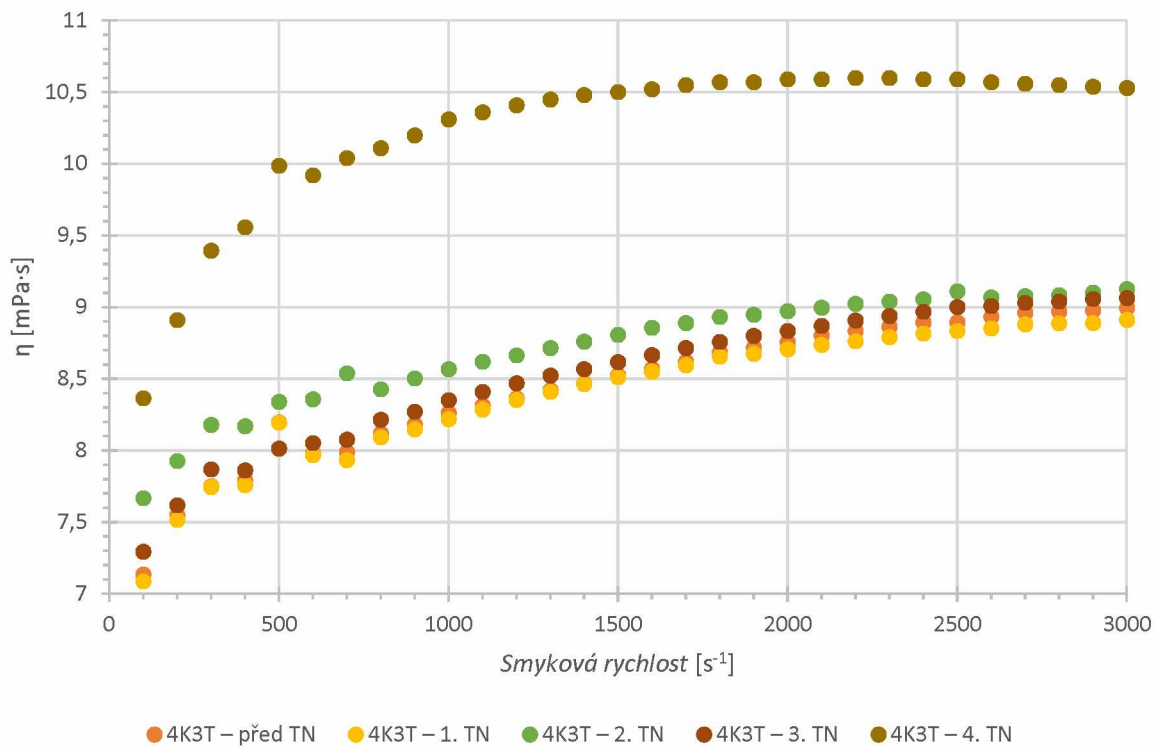
Z viskozitní křivky (graf 12) vzorku R1 je patrné, že rozdíl hodnot viskozity před tepelným namáháním a po 6. tepelném namáhání není nijak výrazný; naopak – viskozita je dokonce po 6. tepelném namáhání mírně nižší, jak už bylo zmíněno výše u měření Ubbelohdeho



Graf 9: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4K3E před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu



Graf 10: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4RK3T před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu



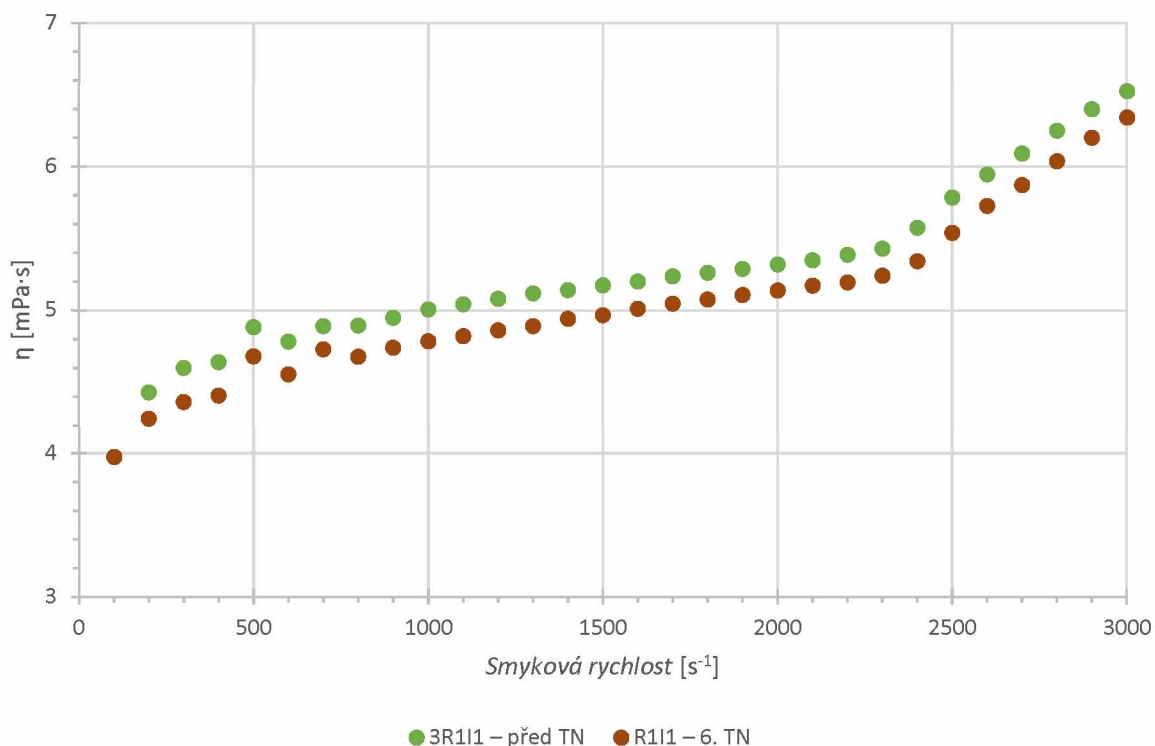
Graf 11: Detailnější pohled na viskozitní křivky vzorku 4RK3T před TN až do 4. TN ze 4. části experimentu

viskozimetrem v 1. části experimentu. Můžeme taky vidět, že po dosažení smykové rychlosti přibližně 2200 s^{-1} , a jejím dalším zvyšování, nedochází k ustálení hodnoty viskozity vzorků, ale k jejímu nárůstu. V tomto případě tudíž nelze přesně určit horní viskozitu vzorků.

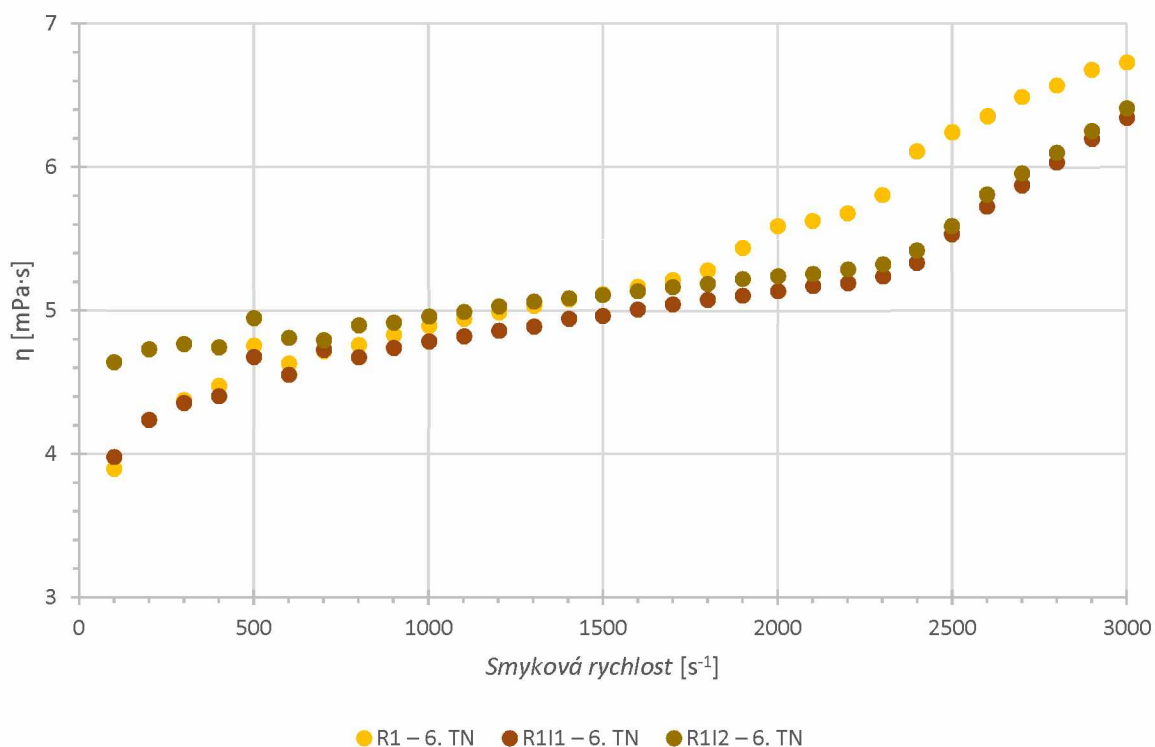
Variety vzorků s přidavkem inhibitoru R1I1 a R1I2 mají v porovnání se vzorkem R1 (viz graf 13) díky přidavku inhibitoru nižší hodnotu viskozity. Ze zmíněného faktu vyplývá, že jsou vzorky mírně stabilnější. Lze postřehnout, že vyšší přidavek inhibitoru ve vzorku R1I2 nemá vyšší stabilizační účinek, protože hodnoty viskozity jsou podobné se vzorkem R1I1 s nižším přidavkem inhibitoru. K výskytu rozdílu došlo jen u nízkých smykových rychlostí; se zvýšením smykové rychlosti dochází k vyrovnání tohoto rozdílu.

Tabulka 17: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky R1, R1I1, R1I2 a 3R1I1.

Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]	η [mPa·s]
R1	6	6,66	4,75
3R1I1	–	6,32	–
R1I1	6	6,19	4,85
R1I2	6	6,26	4,88



Graf 12: Porovnání viskozitních křivek vzorku R1I1 po 6. TN z 1. části experimentu a vzorku 3R1I1 před TN ze 3. části experimentu



Graf 13: Porovnání viskozitních křivek vzorku R1 a jeho variant R1I1 a R1I2 po 6. TN z 1. části experimentu

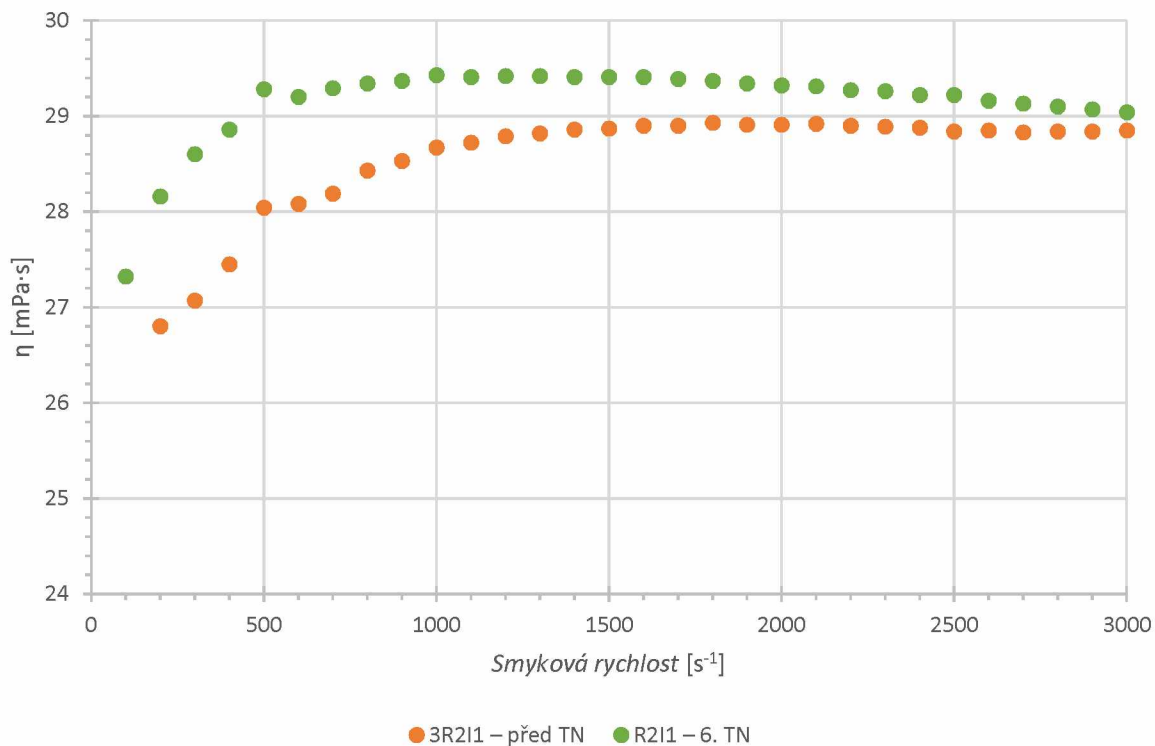
U vzorku R2 vidíme na grafu 14, že ani vlivem tepelného namáhání nedochází k výraznějším změnám. V grafu vidíme mírný nárůst hodnot viskozity pro varianty R2I1 a R2I2 oproti vzorku R2, který může být způsoben zvýšením viskozity směsi vzorku po přidání inhibitoru. Vzorek R2I1 také vykazuje vyšší hodnoty viskozity při namáhání nižší smykovou rychlostí, naopak při zvyšování smykové rychlosti dojde ke srovnání hodnot se vzorkem R2I2.

Tabulka 18: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky R2, R2I1, R2I2 a 3R2I1.

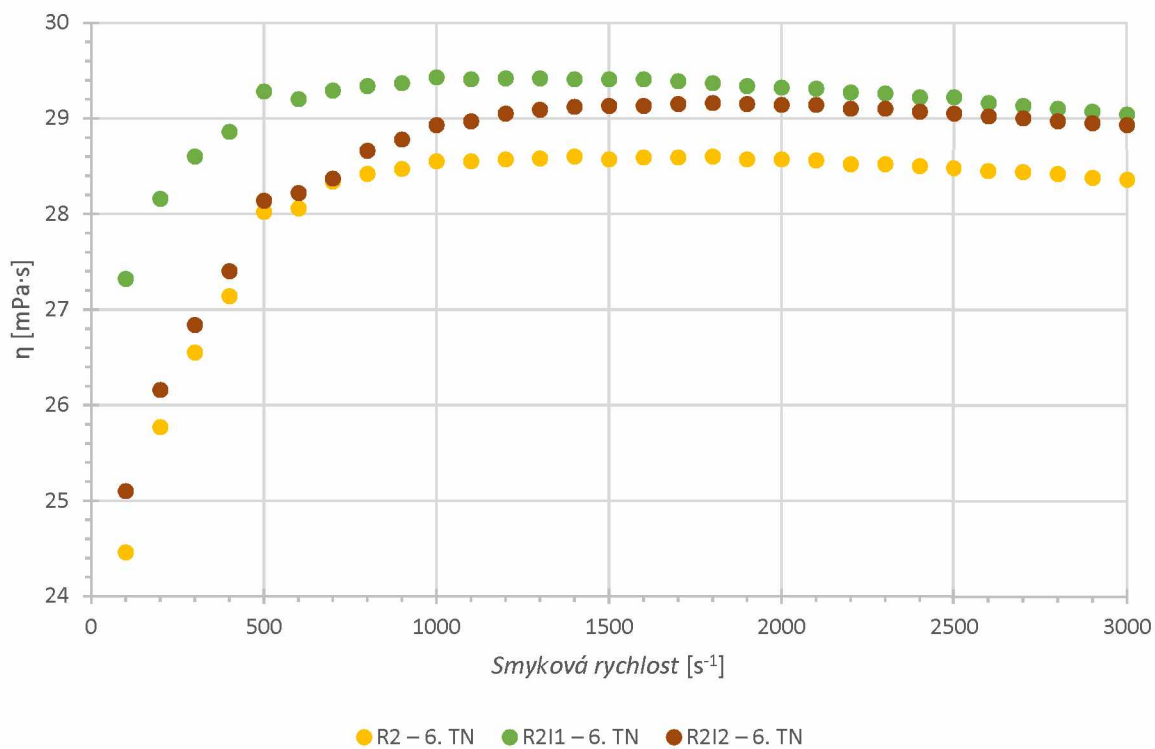
Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]	η [mPa·s]
R2	6	28,58	30,14
3R2I1	–	28,88	–
R2I1	6	29,42	30,52
R2I2	6	29,15	30,72

2.6.3.3 HYBRIDNĚ POLYMERUJÍCÍ VZORKY

Z grafu 16 je patrné, že došlo k drobnému nárůstu hodnoty viskozity u vyšších hodnot smykové rychlosti vzorku SK3R oproti vzorku 2SK3R. Tento nárůst je nejspíše způsoben



Graf 14: Porovnání viskozitních křivek vzorku R2I1 po 6. TN z 1. části experimentu a vzorku 3R2I1 před TN ze 3. části experimentu

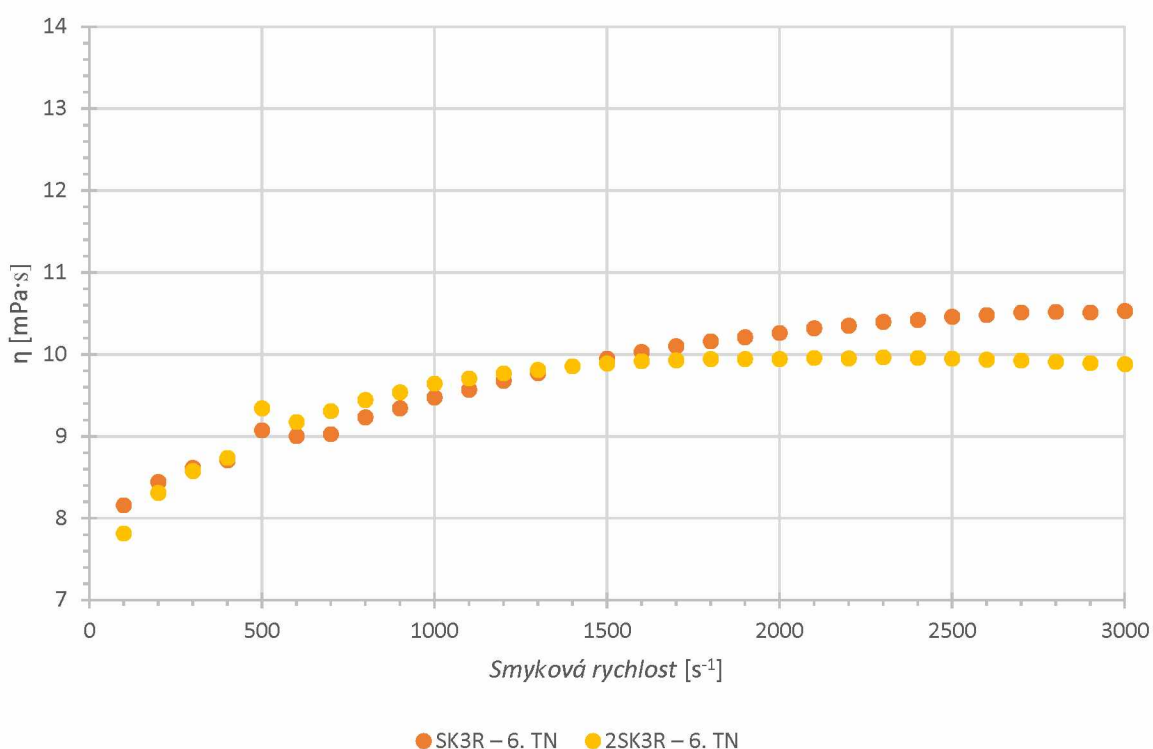


Graf 15: Porovnání viskozitních křivek vzorku R2 a jeho variant R2I1 a R2I2 po 6. TN z 1. části experimentu

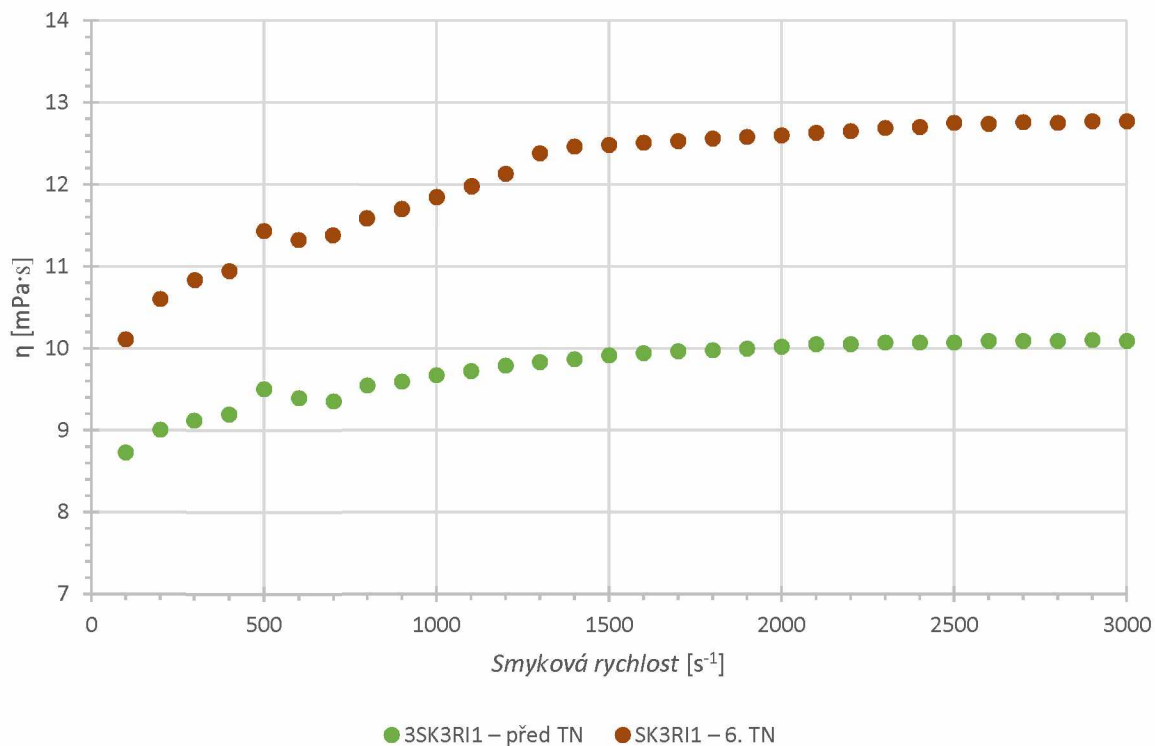
delším skladováním vzorku SK3R v 1. části experimentu. Nárůst hodnot horní viskozity vzorku 3SK3RI1 (10,09 mPa·s) před tepelným namáháním z 3. části experimentu a vzorku SK3RI1 (12,76 mPa·s) po 6. tepelném namáhání z 1. části experimentu lze vidět na grafu 17. Z grafu 18 je patrné, že varianty vzorku SK3R s přidavkem inhibitoru SK3RI1 a SK3RI2 mají vyšší hodnotu viskozity než vzorek SK3R bez inhibitoru. Nárůst však není příliš velký a hodnoty viskozity jsou stále v rozmezí doporučeném pro tisk UV inkjetem.

Tabulka 19: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky SK3R, SK3RI1, SK3RI2, 2SK3R, 3SK3RI1.

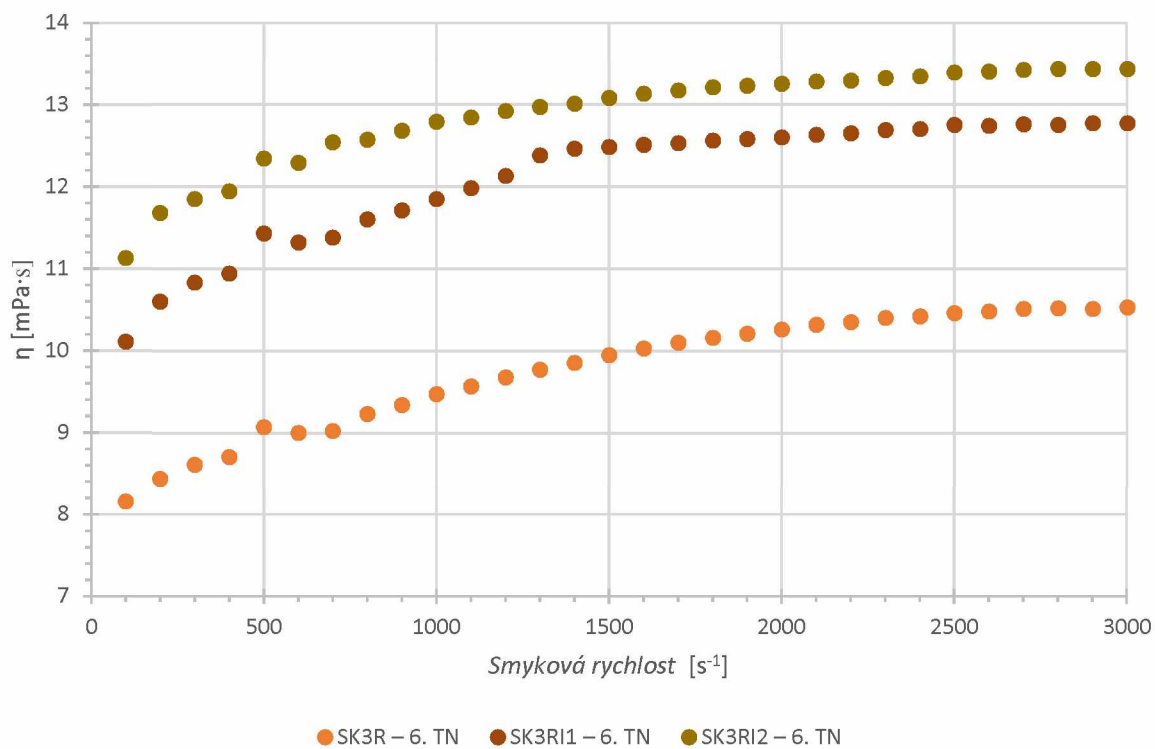
Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]	η [mPa·s]
SK3R	6	10,52	9,26
2SK3R	6	9,95	9,03
3SK3RI1	–	10,09	–
SK3RI1	6	12,76	11,13
SK3RI2	6	13,42	12,23



Graf 16: Porovnání viskozitních křivek vzorku SK3R po 6. TN z 1. části experimentu a vzorku 2SK3R po 6. TN z 2. části experimentu, u kterého nebyla zjišťována stabilita při skladování



Graf 17: Porovnání viskozitních křivek vzorku 3SK3RI1 před TN ze 3. části experimentu a vzorku SK3RI1 po 6. TN z 1. části experimentu



Graf 18: Porovnání viskozitních křivek vzorku SK3R a jeho variant SK3RI1 a SK3RI2 po 6. TN z 1. části experimentu

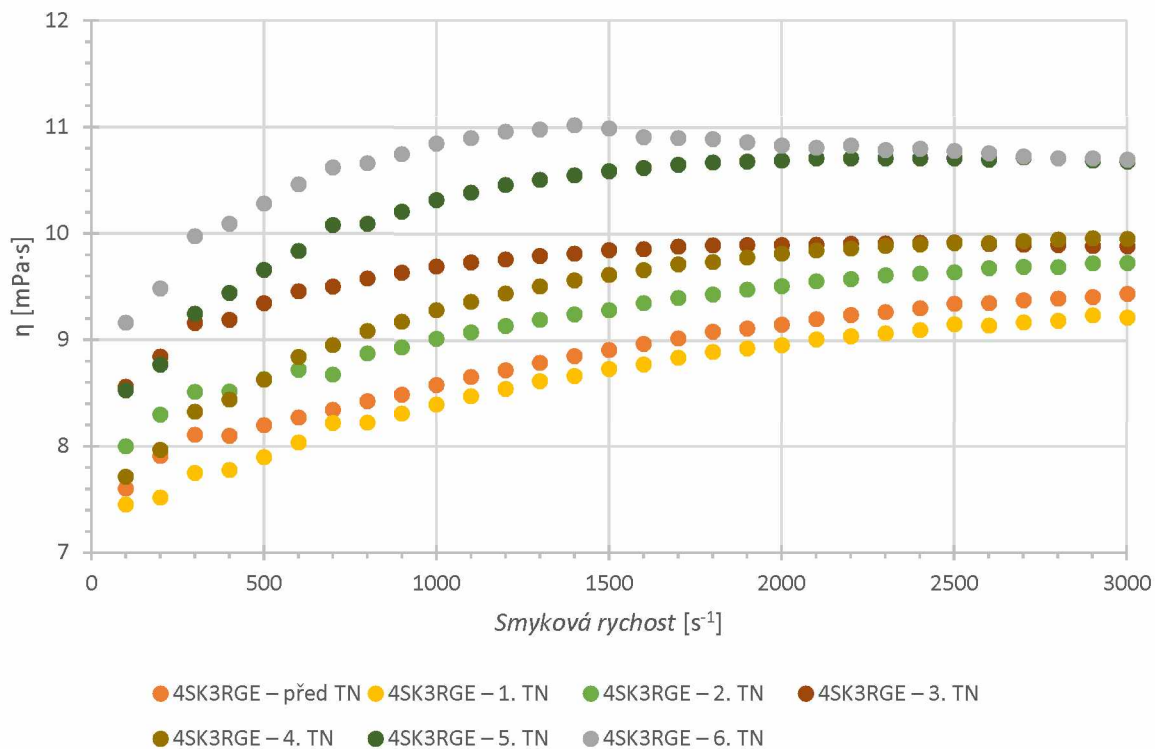
Na grafu 19 vidíme naměřené viskozitní křivky vzorku 4SK3RGE a v tabulce 20 jeho změřené horní viskozity. Takto lze pozorovat, že po 1. tepelném namáhání došlo k mírnému poklesu horní viskozity vzorku na hodnotu 9,22 mPa·s z hodnoty 9,42 mPa·s před tepelným namáháním, ale následně dochází ke zvyšování horní viskozity až do 4. tepelného namáhání na hodnotu 9,95 mPa·s. Po 4. tepelném namáhání má vzorek při menších smykových rychlostech menší viskozitu než vzorek po 3. tepelném namáhání, ale po přesáhnutí smykové rychlosti 2300 s^{-1} se začíná viskozita zvyšovat. Po 5. tepelném namáhání horní viskozita vzorku stoupla na hodnotu 10,71 mPa·s. Po 6. tepelném namáhání viskozita vzorku s rostoucí smykovou rychlostí roste do rychlosti 1400 s^{-1} na hodnotu 10,99 mPa·s a s dalším namáháním začíná klesat až cca na hodnotu viskozity, jaká byla po 5. tepelném namáhání.

U vzorku 4SK3RGT lze vlivem tepelného namáhání (viz graf 20 a tabulka 20) zaznamenat kolísavé chování viskozity. Nejdříve horní viskozita vzorku roste z hodnoty 9,69 mPa·s před tepelným namáháním a hodnoty maxima 9,75 mPa·s dosáhne po 2. tepelném namáhání. Poté začne znovu klesat a hodnoty minima 9,50 mPa·s dosáhne po 4. tepelném namáhání. Po 5. tepelném namáhání viskozita opět mírně stoupne na hodnotu 9,72 mPa·s a po 6. tepelném namáhání zase mírně klesne na hodnotu 9,67 mPa·s. Tyto výkyvy však nejsou příliš výrazné a během tepelného namáhání nedochází k výrazným změnám viskozity vzorku.

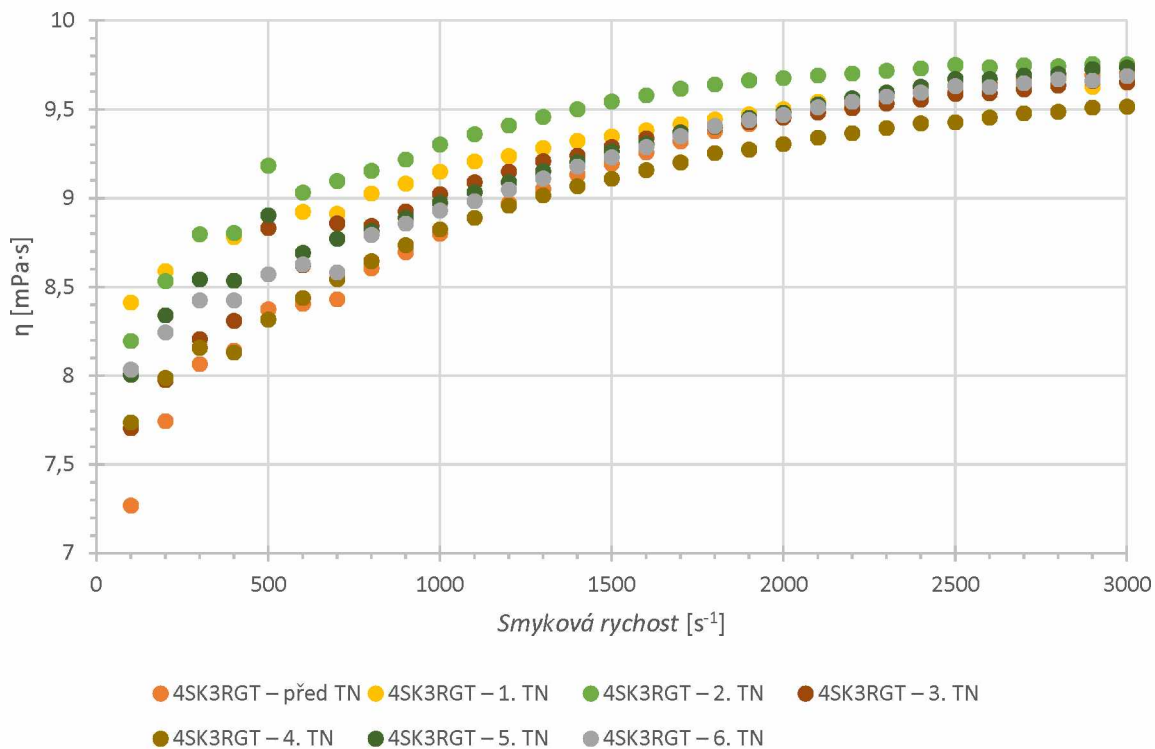
Oba vzorky 4SK3RGE i 4SK3RGT jsou vhodné pro použití v tisku injektovou technikou. U vzorku 4SK3RGE došlo sice k menšímu nárůstu horní viskozity po 5. a 6. tepelném namáhání blížící se k hodnotě 11 mPa·s. Tepelné namáhání mělo u vzorku 4SK3RGT na změny viskozity menší vliv než u vzorku 4SK3RGE, během tepelného namáhání horní viskozita nepřekročila hranici 10 mPa·s a rozdíly mezi viskozitními křivkami jednotlivých tepelných namáhání jsou menší (viz graf 20). Dokonce má vzorek 4SK3RGT po 6. tepelném namáhání (9,67 mPa·s) viskozitu menší než před tepelným namáháním (9,69 mPa·s).

Tabulka 20: Změřené horní viskozity vzorků 4SK3RGE a 4SK3RGT ze 4. části experimentu

Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]	Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]
4SK3RGE	–	9,42	4SK3RGT	–	9,69
	1	9,22		1	9,64
	2	9,72		2	9,75
	3	9,90		3	9,66
	4	9,95		4	9,50
	5	10,71		5	9,72
	6	10,99		6	9,67



Graf 19: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4SK3RGE před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu

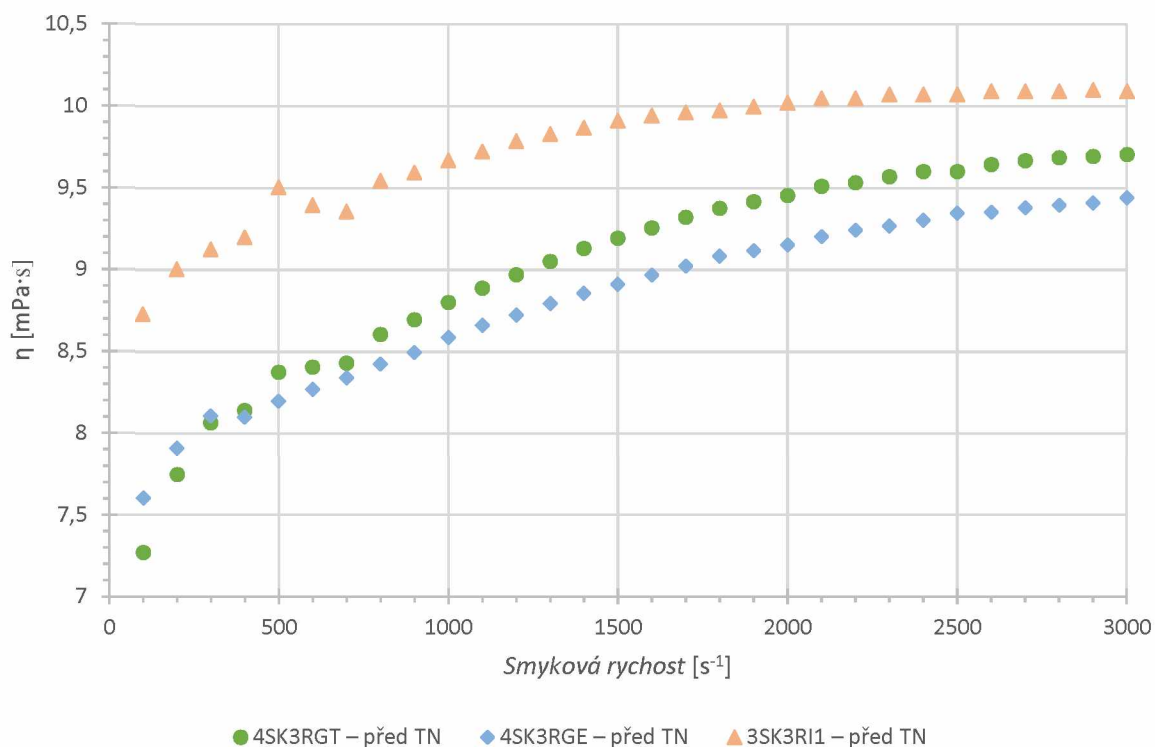


Graf 20: Porovnání viskozitních křivek vzorku 4SK3RGT před TN a po jednotlivých TN ze 4. části experimentu

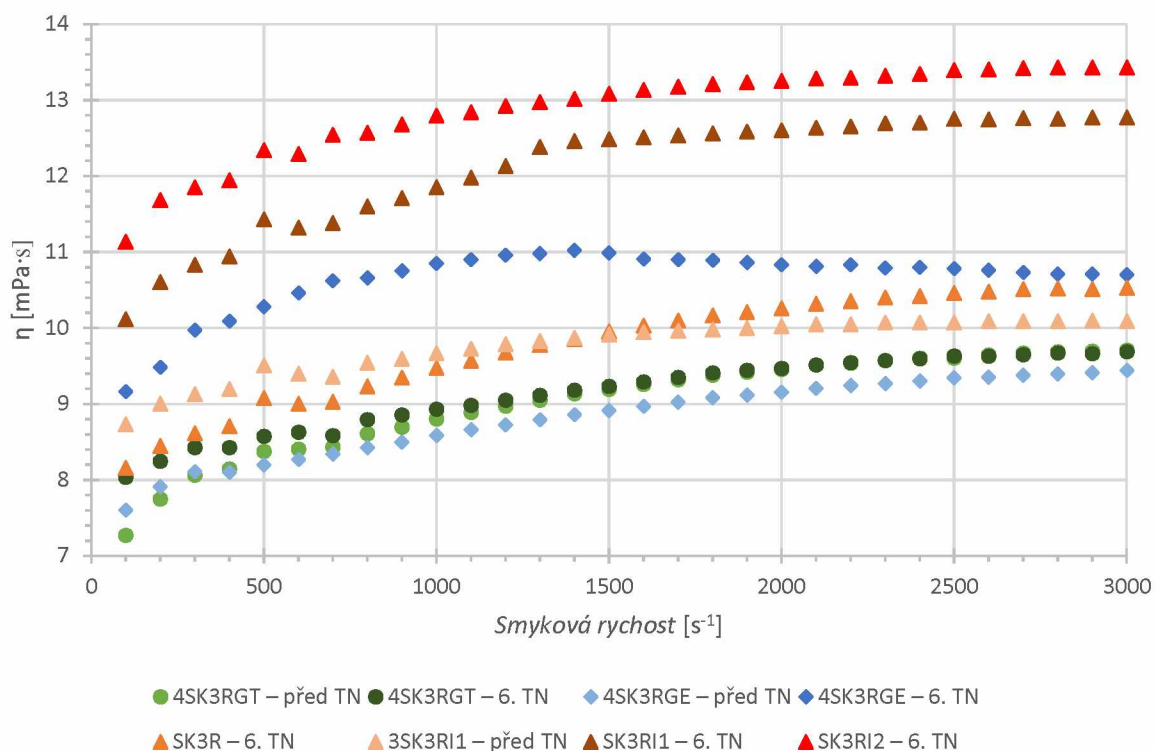
Z grafu 21 je patrné, že vzorky 4SK3RGE a 4SK3RGT s nižším obsahem inhibitoru mají před tepelným namáháním nižší viskozitu než vzorek 3SK3RI1. Graf 22 pak srovnává viskozity před tepelným namáháním a po 6. tepelném namáhání pro vzorky SK3R, SK3RI1, 3SK3RI1, SK3RI2, 4SK3RGE a 4SK3RGT. Jako nejstabilnější vzorek se jeví vzorek 4SK3RGT. U vzorku 4SK3RGE došlo k mírnému nárůstu horní viskozity z hodnoty 9,42 mPa·s na hodnotu 10,99 mPa·s. Největší rozdíl nárůstu viskozity je mezi vzorkem 3SK3RI1 (10,09 mPa·s) a SK3RI1 (12,76 mPa·s). Tento nárůst může být způsoben současně s tepelným namáháním i dalšími proměnnými, jako je např. delší doba skladování vzorku SK3RI1 či odchylky ve složení (vzorky pocházejí z různé sady vzorků). I přesto má vzorek SK3RI1 po 6. tepelném namáhání viskozitu vhodnou k použití v injektovém tisku.

Tabulka 21: Srovnání změřených horních viskozit ze 3. a 4. části experimentu s viskozitami naměřenými na Ubbelohdeho viskozimetru v 1. části experimentu. Vzorky SK3R, SK3RI1, SK3RI2, 2SK3R, 3SK3RI1, 4SK3RGE a 4SK3RGT.

Vzorek	TN č.	η_h [mPa·s]	η [mPa·s]
SK3R	6	10,52	9,26
2SK3R	6	9,95	9,03
3SK3RI1	–	10,09	–
SK3RI1	6	12,76	11,13
SK3RI2	6	13,42	12,23
4SK3RGE	–	9,42	–
	6	10,99	–
4SK3RGT	–	9,69	–
	6	9,67	–



Graf 21: Porovnání viskozitních křivek vzorku 3SK3RI1 před TN z 3. části experimentu a vzorků 4SK3RGE a 4SK3RGT před TN ze 4. části experimentu.



Graf 22: Porovnání viskozitních křivek vzorku 3SK3RI1 před TN ze 3. části experimentu, vzorku SK3RI1 a jeho variant SK3RI1 a SK3RI2 po 6. TN z 1. části experimentu a zároveň vzorků 4SK3RGE a 4SK3RGT před a po 6. TN ze 4. části experimentu.

3 ZÁVĚR

Práce se ve své teoretické části zabývala popisem mechanismů vytvrzení nízkoviskózních systémů vytvrzovaných UV zářením. Popisuje principy fotopolymerací, konkrétně pak kationtové, radikálové a hybridní polymerace. Zabývá se taky inhibičními jevy, výhodami a nevýhodami systémů. Dále práce shrnuje téma viskozity a viskozimetrie.

Výsledky experimentální části lze shrnout následovně: Z původně plánovaných 46 vzorků ke zkoumání se podařilo připravit 34 vzorků. Z toho pouze 11 odolalo testování a v kapalném stavu přežily až do konce. Jedná se o vzorky R1, R2, SK3R a jejich varianty s přísádkou inhibitorů a dále vzorky 4SK3RGE a 4SK3RGT.

Jako nejméně stabilní se ukázaly vzorky obsahující kationtové iniciátory Sylanto 7MS a Sylanto 7MP. Z důvodu prudké reakce s kationtovým pojivem DVE3 se nepodařilo připravit celkem 12 vzorků (6 vzorků kationtově polymerujících a 6 vzorků hybridně polymerujících). Další 6 kationtově polymerujících vzorků K1, K1I1, K1I2, K2, K2I1, a K2I2 obsahující tyto iniciátory nevydržely, při skladování za laboratorní teploty, déle než měsíc. Hybridní vzorky SK1R, SK1RI1 a SK1RI2, obsahující Sylanto 7MS, zgelovatěly po 6 hodinách tepelného namáhání. Hybridní vzorek obsahující více stabilní iniciátor Sylanto 7MP SK2R zgelovatěl po 7 dnech po ukončení 6 hodinového tepelného namáhání. Varianty vzorku SK2R s přísádkou inhibitoru kationtové polymerace SK2RI1 a SK2RI2 zgelovatěly až po 18 hodinách tepelného namáhání.

Dále málo stabilní výchozí látkou bylo kationtové pojivo DVE3. Jak již bylo popsáno výše, některé plánované vzorky s tímto pojivem se nepodařilo připravit. Kationtový vzorek K6 obsahující tohle pojivo v kombinaci s iniciátorem I250 a jeho varianty s přísádkou inhibitoru K6I1 a K6I2 zgelovatěly 15 dní po namíchání při skladování za laboratorní teploty. Hybridně polymerující vzorek DK3R obsahující také pojivo DVE3 a iniciátor I250 a jeho varianty DK3RI1 a DK3RI2 s přísádkou inhibitoru vydržely o něco déle, ale došlo k jejich zgelovatění po 6 hodinách tepelného namáhání.

Dobrou stabilitu měl kationtově polymerující vzorek K3, obsahující pojivo S221 a iniciátor I250, který zgelovatěl až po 42 hodinách tepelného namáhání. Velmi dobrou stabilitu mají jeho varianty s přísádkou inhibitorů EPD K3I1, K3I2 a 4K3E. Díky inhibitoru se jejich viskozita držela do 20 mPa·s i po 42 hodinách tepelného namáhání. Nicméně po 90 hodinách tepelného namáhání dochází k prudkému nárůstu viskozity a po 186 hodinách tepelného namáhání k jejich zgelovatění. Vzorek 4K3T s přísádkou inhibitoru TEA vykazoval mírně

lepší stabilitu, ke zvýšení viskozity u něho došlo až po 90 hodinách tepelného namáhání, k výraznějšímu nárůstu po 186 hodinách tepelného namáhání a po 378 hodinách dochází ke zgelovatění vzorku.

Z výsledku měření je tak patrné, že kationtově polymerující vzorky mají vyšší tendenci k samovolnému vytvrzování jenom při skladování za laboratorní teploty.

Velice výbornou stabilitu měly vzorky radikálové polymerace R1, R2, a jejich varianty s přídavkem inhibitoru R1I1, R1I2, R2I1 a R2I2. Vzorky vydržely celých 378 hodin tepelného namáhání se zanedbatelnou změnou viskozity. Vzorek R1 obsahoval pojivo POEA a směs iniciátorů D1173 a I819. Vzorek R2 obsahoval pojivo TMP3EOTA a také směs iniciátorů D1173 a I819.

Taktéž hybridně polymerující vzorek SK3R obsahující kationtové pojivo S221 s iniciátorem I250 a jeho varianty SK3RI1, SK3RI2, 4SK3RGE s přídavkem inhibitoru EPD a varianta 4SK3RGT s přídavkem inhibitoru TEA, vydržely celých 378 hodin tepelného namáhání. Sice u vzorku s inhibitorem EPD došlo k menšímu nárůstu viskozity po 42 hodinách tepelného namáhání, ale to by nemělo mít vliv pro jejich praktické využití. Je zajímavé, že tento nárůst viskozity je největší u varianty s vyšším přídavkem inhibitoru SK3RI2, menší u varianty SK3RI1, dále u vzorku 4SK3RGE a nejmenší u vzorku bez inhibitoru SK3R. Vzorek 4SK3RGT s přídavkem inhibitoru TEA vykazoval ještě lepší stabilitu, vlivem tepelného namáhání došlo jenom k mírným odchylkám ve viskozitě oproti vzorkům s inhibitorem EPD.

4 CITOVANÁ LITERATURA

- [1] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. 1. vyd. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [2] TEJKL, Miroslav. *UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk*. Pardubice, 2012. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko technologická.
- [3] ODIAN, George. *Principles of polymerization*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 0-471-27400-3.
- [4] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [5] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie* [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007 [cit. 2018-05-10]. ISBN 978-80-7080-662-3. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3
- [6] ŠKOLA, Ondřej, Bohumil JAŠŮREK, David VESELÝ a Petr NĚMEC. Mechanical properties of polymer layers fabricated via hybrid free radical-cationic polymerization of acrylate, epoxide, and oxetane binders. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2016, **101**, 279-287 [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.08.020. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944016302272>
- [7] CHO, Jung-Dae a Jin-Who HONG. UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate/epoxide and acrylate/vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, **93**(3), 1473-1483 [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.1002/app.20597. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.20597>
- [8] GREEN, W. *Industrial photoinitiators: a technical guide*. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
- [9] DECKER, C, T NGUYEN THI VIET, D DECKER a E WEBER-KOEHL. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. *Polymer* [online]. 2001, **42**(13), 5531-5541 [cit. 2018-09-12]. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00065-9. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386101000659>
- [10] QI, Yuanchun, Lingling LI, Zhou FANG, Jianfeng ZHONG a Qingzhi DONG. Effects of small molecular weight silicon-containing acrylate on kinetics, morphologies, and properties of free-radical/cationic hybrid UV-cured coatings. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2014, **131**(16), - [cit. 2018-05-03]. DOI: 10.1002/app.40655. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.40655>

- [11] HAVLÁTOVÁ, Hana. *Studium mechanických vlastností UV zářeniím tvrditelných systémů*. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko technologická. Vedoucí práce Bohumil Jašúrek.
- [12] BELFIELD, Kevin a J. CRIVELLO. *Photoinitiated polymerization*. 847. Washington, DC: American Chemical Society, 2003. ISBN 9780841238138.
- [13] ALLEN, Norman. *Photopolymerisation and photoimaging science and technology*. New York: Elsevier Applied Science, 1989. ISBN 1851663703.
- [14] LALEVÂEE, Jacques, ed. a Jean-Pierre FOUASSIER, ed. *Photopolymerisation initiating systems*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018. ISBN 978-1-78262-962-7.
- [15] DECKER, Christian. Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. b.r., **23**(18), 1067-1093 [cit. 2018-05-05]. DOI: 10.1002/marc.200290014. ISSN 10221336. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/marc.200290014>
- [16] KLEINOVÁ, Martina. *Inhibice předčasné polymerace kationtově polymerujících systémů pro UV-Inkjet*. Pardubice, 2011. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko technologická. Vedoucí práce Jan Vališ.
- [17] HONG, Xiaoyin, Qidao CHEN, Ming CHEN, Jing CHEN a Hongwen LIU. A novel coating by hybrid polymerization. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2002, **45**(2-3), 165-171 [cit. 2018-09-12]. DOI: 10.1016/S0300-9440(02)00044-9. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944002000449>
- [18] HUDDA, Laila, John TSAVALAS a F. SCHORK. Simulation studies on the origin of the limiting conversion phenomenon in hybrid miniemulsion polymerization. *Polymer* [online]. 2005, **46**(4), 993-1001 [cit. 2018-09-12]. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.035. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104011383>
- [19] PODSIADŁY, Radosław, Karolina PODEMSKA a Agnieszka SZYMCZAK. Novel visible photoinitiators systems for free-radical/cationic hybrid photopolymerization. *Dyes and Pigments* [online]. 2011, **91**(3), 422-426 [cit. 2018-09-12]. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.05.012. ISSN 01437208. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720811001306>
- [20] CRIVELLO, J a K DIETLIKER, O BRADLEY, ed. *Chemistry & technology of UV & EB formulations for coatings, inks, and paints: Volume III: Photoinitiators for free radical cationic & anionic photopolymerisation*. 2nd. New York: Wiley, 1998. ISBN 9780471978923.
- [21] LIN, Yan a Jeffrey STANSBURY. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. *Polymer* [online]. 2003, **44**(17), 4781-4789 [cit. 2018-09-13]. DOI:

10.1016/S0032-3861(03)00469-5. ISSN 00323861. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103004695>

- [22] KNOBLOCH, Josef. *Hybridní fotopolymerace glycidylmethakrylátu*. Pardubice, 2003. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko technologická. Vedoucí práce Josef Svoboda.
- [23] LI, Shujuan, Yong HE a Jun NIE. Photopolymerization of hybrid monomer 3-(1-propenyl)oxypropyl acrylate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2007, **191**(1), 25-31 [cit. 2018-09-13]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.03.027. ISSN 10106030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603007001840>
- [24] JAŠŮREK, Bohumil. *Hybridní fotoiniciace UV-zářením pojivových systémů*. Pardubice, 2008. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [25] ACOSTA ORTIZ, Ricardo, Marco SANGERMANO, Roberta BONGIOVANNI, Aida GARCIA VALDEZ, Lydia DUARTE, Ivon SAUCEDO a Aldo PRIOLA. Synthesis of hybrid methacrylate-silicone-cyclohexanepoxide monomers and the study of their UV induced polymerization. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2006, **57**(2), 159-164 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.08.008. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944006001627>
- [26] DZIUBIŃSKI, Marek, Tomasz KILJAŃSKI a Jerzy SEK. *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2014. ISBN 9788372836410.
- [27] MACOSKO, Christopher. *Rheology: principles, measurements, and applications*. New York: VCH, 1994. ISBN 1560815795.
- [28] NORTON, Ian, Fotios SPYROPOULOS a Philip COX. *Practical food rheology: an interpretive approach*. Ames, Iowa: Wiley-Blackwell, 2011. Functional food science and technology series. ISBN 9781405199780.
- [29] HAN, Chang. *Rheology and processing of polymeric materials*. Vol. 1. New York: Oxford University Press, 2007. ISBN 978-0-19-518782-3.
- [30] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [31] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [32] KLIMOVIČ, Michal. *Seminář Reologie* [online]. Praha: Pragolab, 2015 [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: https://www.pragolab.cz/files/download/Seminar_reologie_2015.pdf
- [33] WALTERS, Kenneth. *Rheometry*. New York: distributed by Halstead Press, 1975. ISBN 0412120909.

- [34] KULICKE, Werner-Michael a Christian CLASEN. *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*. New York: Springer, 2004. ISBN 354040760x.
- [35] KONVALINKA, Milan. *Vyukový program: Studium reologie kapalin* [počítačový program]. Poslední aktualizace 29. 5. 2010. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2010 [cit. 2018-05-09].
- [36] SCHRAMM, Gebhard. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2. vydání. Karlsruhe: HAAKE, 2004.
- [37] BRÖCKEL, Ulrich, ed., Willi MEIER, ed. a Gerhard WAGNER, ed. *Product Design and Engineering* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1002/9783527654741. ISBN 9783527654741. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527654741>
- [38] *Radiation curable ink jet ink compositions*. [patent]. b.r. United States. 6593390 B1 Int.Cl.: C09D 11/00.